

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Keemia instituut

Riinu Härmas

Seitsme erineva mikropoorse süsiniku struktuuri iseloomustamine kasutades  
Raman spektroskoopia meetodit ning erinevaid analüüsimudeleid  
Magistritöö

Juhendajad: Heisi Kurig, Ph.D;  
Thomas Thomberg, Ph.D

Tartu 2016

# Sisukord

Sissejuhatus .....	3
1. Kirjanduse ülevaade .....	5
1.1. Mikropoorsed süsinikmaterjalid.....	5
1.1.1. Valitud sünteesimeetodid mikropoorsete süsinike valmistamiseks.....	6
1.2. Raman spektroskoopia .....	7
1.2.1. Raman spektroskoopia mikropoorsete süsinike uurimiseks .....	9
1.2.2. Empiirilised võrrandid süsiniku iseloomustamiseks .....	10
1.2.3. Piikide eraldamine süsiniku Raman spektri modelleerimisel.....	12
1.3. Muud instrumentaalanalüüsi meetodid .....	14
1.3.1. Gaasisorptsiooni analüüs .....	14
1.3.2. Röntgendifraktsioon-spektroskoopia .....	15
2. Eksperimentaalne osa.....	17
2.1. Süsinikmaterjalid.....	17
2.1.1. Karbiididest sünteesitud süsinike saamine .....	17
2.1.2. Süntees hüdrotermilise karboniseerimise teel .....	18
2.2. Katsete läbiviimine ja analüüs.....	18
2.2.1. Gaasiadsorptsiooni analüüs .....	18
2.2.2. XRD analüüs.....	20
2.2.3. Raman spektroskoopia.....	21
Kokkuvõte .....	29
Kasutatud kirjandus .....	30
Summary.....	34
Lisad .....	36

## Sissejuhatus

Suure eripinnaga süsinikmaterjalid on ulatuslikult kasutatavad adsorbendid, mille struktuuri saab laias ulatuses varieerida. Tänu sellele on võimalik luua eri kasutusvaldkondade nagu veepuhastus, gaaside eraldamine, vesiniku salvestamine, superkondensaatorid jm jaoks optimeeritud omadustega ning efektiivselt toimivaid süsinikmaterjale [1]. Kuna maailma rahvaarv järjest kasvab ja tehnoloogia arenguga kaasneb järjest suurenev vajadus energia järele, siis muutub järjest olulisemaks ka efektiivsemate ja odavamate energiamuundurite ja -salvestite väljatöötamine ja arendamine. Energiasalvestite juures on süsinikmaterjalidel oluline roll, sest süsinikku rakendatakse elektroodimaterjalina nii superkondensaatorites, kütuseelementides kui ka patareides. Samuti saab suure eripinnaga süsinikku potentsiaalselt kasutada ka vesiniku ja metaani ohutuks salvestamiseks [2].

Selleks, et leida kindla rakendusala jaoks optimaalse struktuuriga süsinikmaterjali, on oluline osata uute süsinikmaterjalide struktuure korrektselt iseloomustada. Süsinikmaterjalide iseloomustamiseks kasutatakse tihti gaasisorptsiooni analüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD – ingl *X-Ray Diffraction*) ja Raman spektroskoopiat. Gaasisorptsiooni analüüsi tulemustest saab Brunauer-Emmet-Telleri (BET) teooria abil hinnata materjali eripinda, statistilise tiheduse teooria abil mikropoorseuse olemasolu ja osakaalu materjalis ning mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT – ingl *non-local density functional theory*) võimaldab kirjeldada poorijaotust materjalis. Kui gaasisorptsiooni analüüsist saadav info seostub põhiliselt pooridega ning materjali aktiivse adsorbeeriva pinnaga, siis XRD ja Raman spektroskoopia võimaldavad iseloomustada materjali nn sisestruktuuri. Nimelt võib mikropoorsete süsinike struktuuri vaadelda koosnevana eri suurustega grafiidilaadsetest segmentidest, mis on omavahel lõpmatul hulgal eri viisidel seotud. XRD analüüs ja Raman spektroskoopia võimaldavad saada infot nende grafiidilaadsete segmentide keskmise laiuse kohta [1]. Samas ei sobi ebakorrapäraste mikropoorsete süsinike iseloomustamiseks XRD just eriti hästi, sest nende materjalide refleksid on vähese intensiivsusega ning kohati ka kattuvad. See aga muudab XRD-st saadava info ebatäpseks. Mikropoorsete süsinike Raman spektrid on aga intensiivsed ja seetõttu võiks Raman spektrite analüüs olla lihtsam ja saadavad tulemused usaldusväärsemad [3]. Seetõttu on süsiniku Raman spektrite interpreteerimiseks tuletatud empiirilisi valemeid, mis võimaldavad arvutada materjali grafiidilaadsete segmentide keskmist laiust.

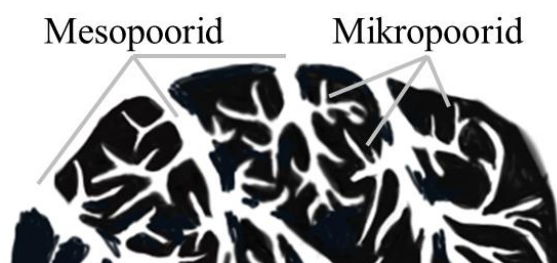
Siin töös uuritakse Raman spektroskoopia empiiriliste võrrandite rakendatavust energiatehnoloogia seadmetes nagu superkondensaatorid, hübriidkondensaatorid, polümeerelektrolüüt kütuseelemendid jne kasutatavatele süsinikmaterjalidele. Uuritavateks süsinikmaterjalideks valiti molübdeenkarbiidist 700 °C ja 1000 °C juures sünteesitud süsinikud ( $C(Mo_2C)$  700 ja  $C(Mo_2C)$  1000), ränikarbiidist 1000 °C juures sünteesitud süsinik ( $C(SiC)$  1000), glükoosi hüdrotermilisel karboniseerimisel saadud ja vastavalt kaaliumhüdroksiidi ja tsinkkloriidiga aktiveeritud süsinikud TT-67 ja TT-68 ning viimaks kommersiaalsed süsinikud RP-20 ja Vulcan. Valitud süsinikmaterjalide iseloomustamiseks viidi läbi lisaks Raman spektroskoopilistele mõõtmistele ka lämmastiku sorptsiooni analüüs ning röntgendifraktsioonanalüüs.

Kõikidele süsinikmaterjalidele mõõdeti Raman spektrid viie eri ergastuslainepikkuse (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm) juures ning saadud spektrite põhjal arvutati Tuinstra-Koenigi [4], Ferrari-Robertsoni [5] ja Ribeiro-Soares, Cançado jt valemide [6] kasutades grafiidilaadsete segmentide keskmine laius uuritud materjalides. Nimetatud empiiriliste võrrandite sobivuse hindamiseks võrreldi arvutatud väärtuseid XRD difraktogrammide Scherrer'i võrrandiga arvutatud grafiidilaadsete segmentide keskmise laiusega. Samuti võrreldi empiiriliste võrrandite sobivuse hindamiseks omavahel sama materjali eri ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritest sama valemiga arvutatud väärtuseid.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Mikropoorsed süsinikmaterjalid

Erinevaid ebakorrapäraseid süsinikmaterjale on palju ja need evivad ka väga mitmekesiseid omadusi. Selles töös uuritakse täpsemalt mikropoorseid süsinikmaterjale – mikropoorne süsinik on IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) põhjal poorne süsinikmaterjal, mille Brunauer-Emmett-teller (BET) teooria (vt pt 1.3.1) kaudu arvutatud eripind ületab  $200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$  [7]. Mikropoorne süsinik, mida kasutatakse elektroodimaterjalina superkondensaatorites ja adsorbendina paljudes eri valdkondades, koosneb peamiselt  $sp^2$ -hübridisatsioonis süsinikust. Tänu kaksiksidemetele ja mõningasele aromaatsusele juhivad mikropoorsed süsinikud elektrit, samas puudub neis ainetes kaugkorrapära ja sellega seotult leidub kõrvalekaldeid tasakaalulistest aatomitevahelistest kaugustest ja/või sidemete nurkadest. Mikropoorse süsiniku juures on veel olulised näitajad selle eripind ja poorijaotus, kusjuures eripind on tihti väga suur (võib küündida kuni  $\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$  [8]) ja poorijaotuses domineerivad enamasti mikropoorid [1]. Poorid jaotatakse IUPAC järgi mikro-, meso- ja makropoorideks, mille pooride diameetrid on vastavalt  $d < 2 \text{ nm}$ ,  $2 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ ,  $d > 50 \text{ nm}$  (Joonis 1) [9].



Joonis 1. Skemaatiline esitus mikropoorse süsiniku osakesest, mis sisaldab nii mikro- kui ka mesopore. Sellest, milline pooritüüp on materjalis valdav, annab ettekujutluse materjali poorijaotus. Joonis on taasloodud viite [10] põhjal.

Mõningane korrapära mikropoorsetes süsinikes väljendub  $sp^2$ -süsinikust moodustunud kogumites. Olgugi, et suure eripinnaga süsinikud ei ole otseselt vaadeldavad polükristalsete ainetena (esineb liiga palju defekte), siis on teaduskirjanduses levinud nende  $sp^2$ -süsiniku kogumitele viitamiseks kasutada terminit kristalliit [11–13]. See termin pärineb XRD analüüsi valdkonnast (vt lähemalt 1.3.2). Nimelt esinevad mikropoorsete süsinike difraktogrammil grafiidiga samad refleksid ning seetõttu saab (eeldades, et reflekside laienemise toob kaasa vaid kristalliidi mõõtmete vähenemine) Scherrer'i võrrandi abil arvutada kristalliidi mõõtmeid. Kuigi selline lähenemine on laialt kasutusel polükristalsete ainete koostises olevate kristallide

mõõtmete määramiseks, siis mikropoorsete süsinike osas esineb teatud ebamäärasusi. Nimelt mõjutavad refleksiide laiust tegelikult ka „kristalliidis“ esinevad defektid ja defekte on mikropoorsetes süsinikmaterjalides palju. Seetõttu on täpsem nanostruktuurse süsinikmaterjali korral XRD kaudu saadud kristalliidi mõõtmete kohta öelda hoopis näilised kristalliidi mõõtmel. Siin töös kasutatakse lihtsuse ja selguse huvides siiski terminit kristalliid ning selle all peetakse silmas  $sp^2$ -süsinikust moodustunud korrapäraselt ala mikropoorsetes süsinikmaterjalis. Need kristalliidid on tavapäraselt mõne-nanomeetrise läbimõõduga ja orienteeritud erisuunaliselt. Materjali kuumutamisel kõrgetel temperatuuridel (üle 2000 °C) kristalliidid osaliselt liituvad, süsinikmaterjal muutub korrapärasemaks ning elektri- ja soojusjuhtivus kasvab. Mikropoorsete süsinike iseloomustamisel ongi peamised näitajad selle eripind, poorijaotus, elektrijuhtivus ja kristalliidide suurus [1].

### ***1.1.1. Valitud sünteesimeetodid mikropoorsete süsinike valmistamiseks***

Mikropoorsete süsinike saamiseks on arvukalt võimalusi, sest kasutada saab nii erinevaid algmaterjale kui ka sünteesimeetodeid. Mõistagi sõltuvad lõpliku materjali omadused tugevalt lähteainest, sünteesimeetodist ja -tingimustest.

Üks viis mikropoorse süsiniku saamiseks on süsinikku sisaldava orgaanilise aine hüdrotermiline karboniseerimine (e HTK). See on protsess, mille käigus muundatakse orgaaniline aine vesikeskkonnas temperatuuri (>100 °C) ja rõhu (> 0,1 MPa) toimel söeks ja lähteaine algne struktuur hävineb. HTK eeliseks on suur võimalike erinevate lähteainete hulk, kusjuures kasutada saab väga odavaid ning levinud materjale nagu pähklikoored, puuviljade kivid, puit, tselluloos, sahharoos, glükoos jt. HTK meetodil saadud süsinike eripinna suurendamiseks neid aktiveeritakse, milleks kasutatakse muuhulgas veeauru, hapnikku, kaaliumhüdroksiidi, tsinkkloriidi ja/või süsihappegaasi [14].

Veel saab mikropoorseid süsinikke sünteesida karbiididest. Taoliseid karbiididest sünteesitud süsinikke (KSS) saadakse metallide, mõnel juhul ka mittemetallide aatomite eemaldamisel karbiidi struktuurist nii, et alles jääb vaid süsinik. Metalli või mittemetalli aatomite eemaldamiseks karbiidist on levinumaid viise karbiidi halogeenimine (tihti klooriga) kõrge temperatuuri juures. Saadava KSS omadused on hästi mõjutatavad lähtekarbiidi valiku ja sünteesitingimustega (temperatuur, järeltöötlemise tingimused, katalüsaatorid jms), kusjuures KS süsinike eripinnad on reeglina piisavalt suured praktiliste rakenduste jaoks ning seetõttu neid tihti täiendavalt ei aktiveerita [15].

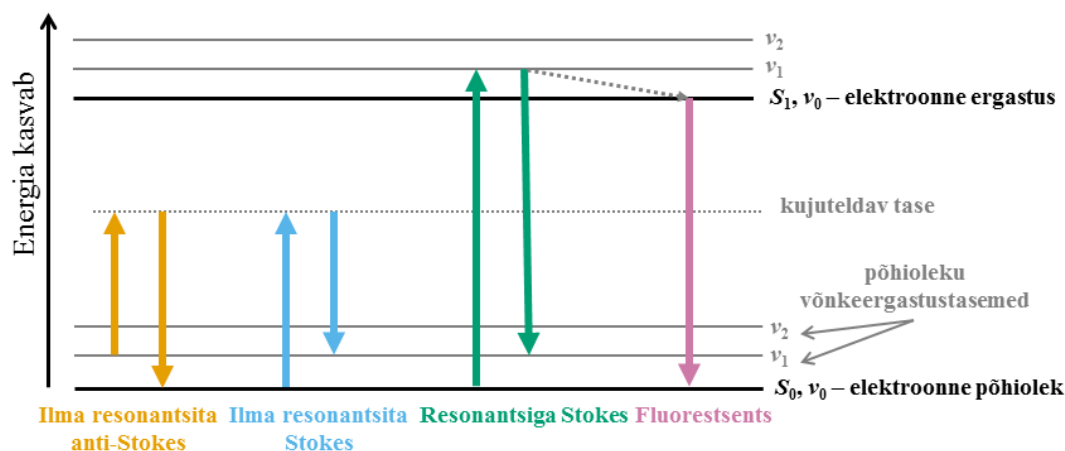
## 1.2. Raman spektroskoopia

Mikropoorsete süsinike vähese korrapära iseloomustamiseks kasutatakse laialdaselt Raman spektroskoopilist analüüsi, mis põhineb valguse hajumisel uuritavalt materjalilt. Nimelt kui valgus hajub osakestelt, siis enamiku valguskvantide energia selle käigus ei muutu ja taolist hajumist nimetatakse elastseks ehk Rayleigh' hajumiseks. Samas väike, aga oluline osa pealelangevatest footonitest (üks kvant 10 miljoni hulgas) hajub mitte-elastselt – st valguskvandi energia hajumise käigus muutub. Mitte-elastset hajumist nimetatakse ka Raman hajumiseks ja sellel nähtusel põhinebki Raman spektroskoopia. Kuna pealelangeva ja hajunud kvantide energiatega vahe (nimetatakse ka Raman nihkeks) on samas suurusjärgus molekuli võnkeergastustasemete energiaga, siis saab Raman spektroskoopiaga koguda infot just aine võnkeergastustasemete kohta [16].

Raman hajumine jaguneb omakorda Stokes'i ja anti-Stokesi hajumiseks (Joonis 2). Kui toimub Stokes'i hajumine ja vibratsioonergastusele vastav energiakvant neeldub, siis neeldumise käigus suureneb molekulis tuumade omavaheliste võnkumiste amplituud. Selleks, et molekuli mingi võnkumine saaks muutuda (e ergastuda, kui tegu on Stokes'i hajumisega) Raman hajumise tagajärjel, peab selle võnkumise amplituudi muutumise käigus muutuma molekuli polariseeritavus [16].

Energiaülekande seisukohalt jagunevad Raman-hajumised resonantseks ja mitte-resonantseks. Kusjuures mitte-resonantse Raman-hajumise korral ergastab valgus aatomi/molekuli virtuaalsele e näilisele elektroonse ergastuse tasemele, kust ergastatud osake langeb koheselt tagasi põhiolekku võnkeergastustasemele ja väljastab seejuures footoni. Resonantne Raman hajumine erineb mitte-resonantsest selle poolest, et leiab aset juhul, mil pealelangeval valgusel on piisavalt energiat osakese elektroonseks ergastamiseks. See nähtus võib olla (olenevalt ergastava kvandi lainepikkusest ja materjalist) konkureeriv protsess fluorestsentsiga (Joonis 2). Mõlemat, nii resonantset kui ka mitte-resonantset Raman spektroskoopiat, saab rakendada nii gaasiliste, vedelate kui ka tahkete proovide analüüsiks. Samuti kasutatakse mõlema puhul monokromaatset intensiivset valgusallikat – laserit. Ergastuslaserist kiirgava valguse lainepikkus ( $\lambda$ ) jääb vahemikku ultravioletsest (lüh UV, Raman spektroskoopias  $\lambda \geq 244$  nm) kuni infrapunase (lüh IP, Raman spektroskoopias  $\lambda \leq 1064$  nm) valguseni [17]. Samas resonantne Raman spektroskoopia on tundlikum (nt võimeline analüüsima lahjemaid proove), sest resonantne hajumine on mitte-resonantsest intensiivsem ning samuti sisaldavad resonantse hajumise spektrid reeglina ka vähem piike. Resonantse Raman spektroskoopia probleemiks on suurem fluorestsentsi tekke oht, mis tuleneb valguskvantide energia ja elektronülekande energia sarnasusest. Kuna fluorestsentsi

signaal on Raman-hajumise signaalist oluliselt intensiivsem, võib esimese olemasolu Raman-signaali detekteerimist tunduvalt raskendada. Fluorestsentsi saab vähendada või elimineerida laseri poolt kiiratava valguse energia muutmisega [16].



Joonis 2. Raman hajumise nähtuse energiaülekannetele keskenduv käsitlus. Stokes'i hajumise käigus molekuli energia suureneb (energia neeldub) ja väljuva kvandi energia on esialgsest väiksem, anti-Stokesi korral molekuli energia väheneb ja väljuva kvandi energia on esialgsest suurem. Joonisel kujutatud Stokes'i Raman hajumised vastavad esimest järku hajumistele ehk võnkeergastus toimub põhiolekust esimesele võnkeergastustasemele [17].

Lisaks erinevatest vibratsioonidest tingitud hajumistele ehk nn esimest järku hajumistele (nim ka põhitooniks) on spektrites näha ka nn teist järku hajumisi, mis on esimest järku hajumiste ülemtoonid ja kombinatsioonid. Esimest järku hajumise korral toimub osakese ergastus põhiolekust ( $v_0$ ) esimesele võnkeergastustasemele ( $v_1$ ), seega toimub üleminek  $v_0 \rightarrow v_1$  (Joonis 2). Ülemtooni korral on vibratsioon sama, aga osake ergastub põhiolekust teisele võnkeergastustasemele ( $v_2$ ), ehk toimub üleminek  $v_0 \rightarrow v_2$ . Kombinatsioon tekib juhul, kui kaks (või rohkem) põhitooni võnkumist ergastuvad samaaegselt. Võnkumise ülemtooni piigi asukoht on selle võnkumise põhitooniga võrreldes kaks korda suurema lainearvu juures ja kahe põhitooni kombinatsiooniks oleva piigi asukoht on vastavate põhitoonide asukohtade summale vastava lainearvu juures. Kuna teist järku hajumiste asukohad spektris sõltuvad esimest järku hajumiste asukohtadest, siis on mõnel juhul võimalik teist järku hajumiste kaudu tõestada mõne esimest järku piigi olemasolu või puudumist [16].

Raman hajumist väljendatakse tavaliselt Raman nihete kaudu, mida arvutatakse valemi (1) järgi, kus  $\Delta w$  on lainearvude erinevus ehk Raman nihe ja  $\lambda_0$  ja  $\lambda_1$  on vastavalt pealelangeva ja hajunud kvandi lainepikkused;  $\Delta w$  ühikuna kasutatakse üldiselt pöördseintimeetreid [16].

$$\Delta w = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (1)$$

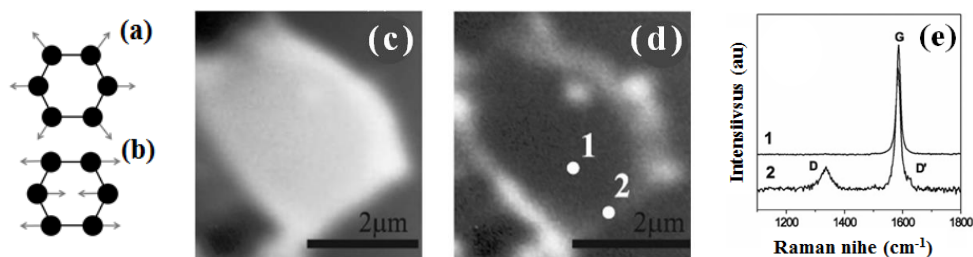


### 1.2.1. Raman spektroskoopia mikropoorsete süsinike uurimiseks

Tänu mittedestruktiivsusele ja suhtelisele lihtsusele kasutatakse Raman spektroskoopiat väga laialdaselt süsinikmaterjalide uurimiseks ja iseloomustamiseks [11,18–20]. Süsiniku Raman spektri kaudu saab informatsiooni peaaesjalikult  $sp^2$ -süsiniku kohta. Kuna vähene korrapära mikropoorsetes süsinikes väljendubki  $sp^2$  faasi kogumites, siis enamasti kasutatakse Raman spektroskoopiat just materjali korrapära hindamiseks [11].

Raman hajumine süsinikult on resonantne, ehk eelistatult ergastuvad need konfiguratsioonid, mille korral keelutsooni väärtus sarnaneb ergastava valguse energiale. Materjal, mis koosneb  $sp^3$ ,  $sp^2$  ja  $sp$  süsinikust, võib omada keelutsooni laiusega 0 kuni 5,5 eV ja see vahemik kattub hästi Raman spektroskoopias kasutatavate laserite kiiritava valguse energiavahemikuga (1,2 kuni 5 eV). Järelikult sobib IP-nähtav-UV Raman spektroskoopia hästi süsinikmaterjalide analüüsimiseks [11].

Süsinikmaterjalide Raman spektritele on omane kahe piigi – nn D- ja G-piigi – olemasolu piirkonnas 800 - 2000  $\text{cm}^{-1}$  [16]. Mõlemad piigid on põhjustatud  $sp^2$ -süsinikust, kusjuures D-piik (ingl *disordered*) asub spektris  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  ja G-piik (ingl *graphitic*) asub  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  juures. Piikide nimed tulenevad sellest, et kõrgkorrapärase grafiidi Raman spektris on vaid G-piik ning D-piik esineb just ebakorrapärase polükristallilise grafiidi spektris [21]. G-piiki põhjustavad  $sp^2$ -süsinike paaride vaheliste sidemete  $E_{2g}$  sümmeetriaga võnkumised (Joonis 3.a) [22] ja need võnkumised on võimalikud nii  $sp^2$ -süsinikust moodustunud ahelates kui ka tsüklites. D-piiki põhjustavad  $sp^2$  tsüklite  $A_{1g}$  sümmeetriaga võnkumised (Joonis 3.b). Ideaalselt korrapärase grafiidi pinnal ei põhjusta laseriga ergastamine  $A_{1g}$  sümmeetriaga võnkumist ja vastavat Raman hajumist – see signaal tekib vaid erinevate defektide olemasolul [4]. Täpsemalt pärineb ideaalse grafiidi kristalli korral D-piigi signaal vaid kristalli äärtelt ja seda efekti visualiseerisid mikro-Raman spektroskoopiat kasutades Pimenta, Dresselhaus jt 2007. a (Joonis 3.c-e) [23].



Joonis 3. (a) D-piigi põhjuseks olev tsükli nõ „hingamisvõnkumine“ kuulub sümmeetrialiiki  $A_{1g}$ . (b) G-piiki tekitavad kahe  $sp^2$  süsiniku vahelise sideme sümmeetrialiiki  $E_{2g}$  kuuluvad võnkumised, kusjuures G-piigile vastav võnkumine võib leida aset ka  $sp^2$ -süsiniku ahelates. (c) Kõrgkorrapärase pürolüütilise grafiidi kristallilt (HOPG e *highly ordered pyrolytic graphite*) saadav G-piigi signaal – on näha, et signaal tuleb kristalli keskelt ja ka äärtelt [23] (d) HOPG D-piigi signaal pärineb vaid kristalli äärtelt [23] (e) Raman spektrid, mis on mõõdetud kristalli pealt (1) ja kristalli äärelt (2), on näha, et D-piik esineb vaid kristalli äärelt mõõdetud spektris [23].

### 1.2.2. Empiirilised võrrandid süsiniku iseloomustamiseks

Kuna D-piigi signaal pärineb põhiliselt  $sp^2$ -süsiniku kristalliidi äärtelt ja G-piigi signaal kristalliidi keskelt [23], siis on leitud empiirilisi võrrandeid, mis võimaldavad Raman spektri põhjal arvutada ligikaudset kristalliidi laiust. Esimesena uurisid seda seost F. Tuinstra ja J. L. Koenig 1970. aastatel, kes leidsid, et D- ja G-piigi intensiivsuste suhte (e  $I_D/I_G$ ) ja röntgendifraktsioonist (vaata pt 1.3.2) arvutatud kristalliidi laiuse ( $L_a$ ) vahel on pöördvõrdeline seos [4]. Knight ja White avaldasid  $I_D/I_G$  ning  $L_a$  vahelise lineaarse sõltuvuse empiirilise valemi (2),

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_{\lambda L}}{L_a} \quad (2)$$

$$C_{\lambda L} = -12,6 \text{ nm} + 0,033 \lambda_L \quad (3)$$

kus laseri lainepikkuse 514,5 nm korral konstant  $C_{\lambda L} = 4,36 \text{ nm}$ ,  $L_a$  on kristalliidi laius;  $I_D$  ja  $I_G$  on vastavalt D- ja G-piigi intensiivsused [20]. Konstandi  $C_{\lambda L}$  süstemaatiline uurimine näitas veel, et  $C_{\lambda L}$  sõltub lainepikkusest ning selleks sõltuvuseks saadi valem (3), kus  $\lambda_L$  on laseri lainepikkus vahemikus 400 ja 700 nm [24].

Valemit (2) nimetatakse ka Tuinstra-Koenig'i valemiks (lüh T-K valem), mis saadi ebakorrapärase grafiidi jaoks st materjalide jaoks, mis sisaldasid 100%  $sp^2$ -süsinikku ning milles kristalliitide läbimõõdud on suuremad kui 2 nm. A. C. Ferrari ja J. Robertson leidsid 1990ndate lõpus [11], et kui kristalliidi laiused on 2 nm väiksemad, ehk materjalid on veelgi ebakorrapärasemad, siis T-K valem ei kehti ning tuletasid selle olukorra jaoks uue empiirilise võrrandi (4), kus konstant  $C'$  saadakse T-K konstandist  $C_{\lambda L}$  vastavalt valemile (5). Seda valemit kutsutakse ka kui Ferrari-Robertsoni ehk F-R valemiks.

$$\frac{I_D}{I_G} = C' \cdot L_a^2 \quad (4)$$

$$C' = \frac{C_{\lambda L}}{L_a^3} \approx \frac{C_{\lambda L}}{8} \quad (5)$$

A. C. Ferrari ja J. Robertson väitsid, et valem (4) sobib magnetronpihustuse meetodil saadud süsiniku ( $sp^3$ -süsiniku sisaldus on ~7%) kirjeldamiseks. Samas ei kinnitanud nad oma valemeid eksperimentaalsete andmetega [11]. Zickler jt leidsid pürolüüsitud puidu Raman spektrite alusel, et seos  $L_a$  ja  $I_D/I_G$  vahel muutub, kui  $L_a < 2 \text{ nm}$ , aga F-R valem Zickler jt andmetega kvantitatiivselt ei sobinud [25]. Veel töid Zickler jt välja, et kui kristalliidid on 2 nm väiksemad ( $L_a < 2 \text{ nm}$ ), siis muutub ka  $L_a$  määramine XRD meetodiga ebatäpseks [25].

L. G. Cançado, M. A. Pimenta jt kasutasid uuritava materjalina temperatuuridel 1800 °C kuni 2700 °C töödeldud teemanti-laadse süsiniku kilesid, mille kristalliitide läbimõõdud olid suuremad kui 20 nm [22]. Nendel materjalidel mõõtsid nad eri laseri lainepikkuste juures

Raman spektreid ja analüüsi tulemuseks said seose (6), mis sarnaneb mõnevõrra T-K valemiga, aga võtab arvesse ergastava valguse kvandienergiat. Veel on teisiti see, et piikide kõrguste suhte asemel on valemis hoopis piikide pindalade suhe –  $S_D/S_G$ . Laseri energia väljendatakse selles valemis elektronvoltides (eV), kristalliidi laiust,  $L_a$ , nanomeetrites ja konstant  $C'' = 560 \text{ eV}^4 \text{ nm}$  [22].

$$\frac{S_D}{S_G} = \frac{C''}{E_{\text{laser}}^4 L_a} \quad (6)$$

Hoolimata sellest, et juba üle 45 aasta on arendatud metoodikat Raman spektroskoopia abil nanostruktuurse süsiniku kristalliidi lineaarparameetri (laiuse) arvutamiseks, on erinevate autorite poolt välja pakutud arvutusvalemid ja tulemused vastuolulised. Nimelt ka tänapäevaseimad valemid ja Raman spektrite analüüsimise eeskirjad on saadud empiirilisel, omavad suurt määramatust ning sobivad vaid teatud tüüpi materjalidele. Cuesta ja Tascón [21] leidsid oma uurimistöös, mille raames nad mõõtsid Raman spektreid difraktogramme 45 eri tüüpi süsinikule, tulemuseks, et T-K valemiga saadud  $L_a$  määramatus võib olla kuni  $\pm 100\%$ . Nemed järeldasid, et empiirilisi võrrandeid tuleks luua vaid väga sarnaste materjalide raames ning Raman spektroskoopiast ja XRDst saadavat informatsiooni ei tohiks lugeda samaväärseks.

Ebatäpsuse üheks põhjuseks võib olla ka asjaolu, et nanografiitsete süsinike Raman spektri esimest järku hajumiste piirkonnas on enamasti näha lisaks D- ja G-piigile veel kaks piiki, mis asuvad vastavalt  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  juures. Olgugi, et paljud autorid on nende lisapiikide olemasolu nentunud [6,26–29] ja seda asjaolu ka spektrite analüüsimisel arvestanud, ei ole nende piikide füüsikaline sisu veel kindlalt tuvastatud.

Spektris  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  juures esineva piigi üheks põhjenduseks võib olla transpolüatsetüleenil-laadsete struktuuride võnkumised [26], C=C sidemete võnkumised polüeenis või  $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$  sidemete võnkumised [27]. Põhjuseks võib ka olla, et see piik on analoogne D-piigiga, kuid pärineb kristalliitidevaheliselt alalt [6]. Sarnaselt D-piigiga on lainearvudel  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  esinev piik intensiivsem kui signaali mõõdetakse kristalliitide defektselt äärealalt [30]. Lainearvu  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  juures esinev piik võib olla tingitud  $sp^2$  süsiniku piirkonnas olevate vakantside olemasolust või 5-lüliliste/7-lüliliste tsüklite olemasolust [26], samuti võib see olla kristalliitidevaheliselt amorfelt alalt pärinev G-piik [6]. Veel on tuvastatud, et sarnaselt G-piigiga sõltub  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  asuva piigi pindala ergastava laseri energiast [26] ja  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  juures esineva piigi intensiivsus ei sõltu sellest, kas Raman spekter on mõõdetud korrapärase grafiitse ala keskel või äärel [30].

Forse, Gray jt väldivad üleüldse kristalliidi suuruse arvutamist Raman spektroskoopia andmetest ja kasutavad materjali korrapära hindamiseks G-piigi laiust poolal kõrgusel [31]. Seda lähenemist toetavad oma hilisemas artiklis [6] ka Ribeiro-Soares, Cançado jt, kelle eksperimendid näitasid, et  $S_D/S_G$  (ehk D- ja G-piigi pindalade suhe) sobib kristalliidi suuruse  $L_a$  arvutamiseks vaid materjalides, kus  $L_a > 35$  nm. Nimelt materjalide jaoks, milles  $2,8 \text{ nm} < L_a < 35$  nm tuletasid nad uue empiirilise valemi  $L_a$  arvutamiseks G-piigi laiuse järgi (7).

$$L_a = \frac{\ell_c}{2} \ln \left[ \frac{C}{\Gamma_G(L_a) - \Gamma_G(\infty)} \right] \quad (7)$$

Valemis (7) tähistab  $\ell_c$  foononi koherentsi pikkust, mille väärtuseks hinnati  $32 \pm 7$  nm; konstant  $C = 95 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_G$  on G-piigi laius poolal kõrgusel ja  $\Gamma_G(\infty)$  G-piigi laius poolal kõrgusel juhul, mil  $L_a > 30$  nm ja  $\Gamma_G$  enam  $L_a$  suurenedes oluliselt ei muutu,  $\Gamma_G(\infty)$  väärtuseks hinnati  $15 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Valemit (7) nimetatakse siin töös edaspidi lühendatult R-C1 (Ribeiro-Soares, Cançado jt esimene valem).

Materjalide jaoks, milles  $L_a > 35$  nm, muutsid Ribeiro-Soares, Cançado jt [6] oma varasemalt avaldatud seost (6). Nimelt nende süsinike korral, mille Raman spektri esimest järku hajumiste piirkonnas oli piike näha ka  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1450 \text{ cm}^{-1}$  juures, kasutati  $S_D/S_G$  asemel hoopis suurust  $S'_D/S'_G$ , milles on arvesse võetud ka Raman spektris  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1450 \text{ cm}^{-1}$  juures asuvate piikide pindalad (8). Ka hindasid nad konstandi  $C''$  väärtuseks  $490 \pm 100 \text{ eV}^4 \cdot \text{nm}$ . Ülejäänud valem ja tähistused on analoogsed valemiga (6).

$$\frac{S'_D}{S'_G} = \frac{S_D + S_{1150 \text{ cm}^{-1}}}{S_G + S_{1450 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{C''}{E_{\text{laser}}^4 L_a} \quad (8)$$

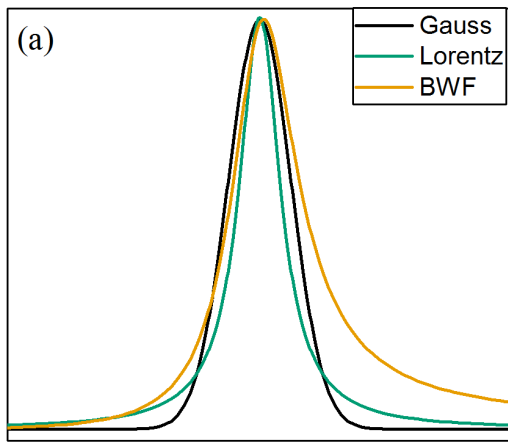
D- ja G-piikide pindalade suhtes võeti arvesse ka lisapiikide pindalad, sest Ribeiro-Soares jt [6] pidasid  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  juures asuvaid piike analoogseteks D- ja G-piikidega. Valemit (8) nimetatakse siin töös edaspidi R-C2 (Ribeiro-Soares, Cançado jt teine valem). Valemite R-C1 ja R-C2 kehtivust muude materjalide kui kõrgetel temperatuuridel kuumutatud teemati-laadsete süsinike iseloomustamiseks ei ole veel tõestatud [6].

### 1.2.3. Piikide eraldamine süsiniku Raman spektri modelleerimisel

Süsiniku Raman spektrite korrektne piikideks eraldamine modelleerimise teel on oluline seetõttu, et võimaldab saada kvantitatiivset hinnangut piikide kõrguste, pindalade ja laiuste (täpsemalt piigi laius poolal kõrgusel e poolkõrguslaius e  $\Gamma$ ) kohta. Eriti suurt tähtsust evib piikide üksteisest eraldamine mikropoorsete süsinike spektrites, kus piigid osaliselt kattuvad ja see muudab otse spektrilt piikide kõrguste, pindalade jmt määramise ebatäpseks. Süsinikmaterjali D- ja G-piikide kõrguste, pindalade ja poolkõrguslaiuste korrektne

määramine on aga tihti eelduseks empiiriliste valemite (T-K, F-R, R-C1 ja R-C2) edukale rakendamisele.

Modelleerimiseks kasutatakse tihti Gaussi (9) [6,26–28], Lorentzi (10) [6,11,26,28,32], pseudo-Voigt [25,33] ja Breit-Wigner-Fano (BWF) (11) [11,32,34,35] jaotusfunktsioone, mis erinevad üksteisest sümmeetrisuse, jaotuse kuju (Joonis 4.a) ja modelleeritavate parameetrite arvu poolest. Asümmeetriline BWF funktsioon taandub sümmeetriseks Lorentzi funktsiooniks, kui asümmeetrisuse faktori pöördväärtus  $q^{-1} \rightarrow 0$ . Pseudo-Voigt puudub Jooniselt 4 seetõttu, et kujutab endast Lorentzi funktsiooni ja Gaussi funktsiooni lineaarkombinatsiooni ning selle kuju ongi Lorentzi ja Gaussi funktsiooni vahepealne [36].



$$y(x) = y_0 + y_{\max} * e^{-\frac{(x-x_k)^2}{2*\sigma^2}} \quad (9)$$

$$y(x) = y_0 + \frac{2 * S_p}{\pi} * \frac{\Gamma}{4(x - x_k)^2 + \Gamma^2} \quad (10)$$

$$y(x) = y_0 + \frac{y_{\max}(1 + \frac{x - x_k}{q * \Gamma})^2}{1 + (\frac{x - x_k}{\Gamma})^2} \quad (11)$$

Joonis 4 (a) Modelleerimisel tihti kasutatavate funktsioonide kuju (b) Funktsioonide võrrandid, mis paiknevad vasakpoolse joonise legendiga samas järjekorras. Valemities tähistab  $y_0$  baasijoont,  $y_{\max}$  piigi kõrgust,  $x_k$  piigi keskpunkti  $x$ -koordinaadi väärtust,  $\sigma$  standardhälvet,  $S_p$  piigi pindalat,  $\Gamma$  piigi laiust pooltel kõrgusel ja  $q$  asümmeetrisuse faktorit.

Spektri modelleerimine ei ole otseselt vajalik juhul, kui piigid ei kattu ning piikide iseloomustamiseks kasutatakse vaid nende kõrguseid. Tuinstra-Koenig'i valemi saamisel spektreid ei modelleeritud, vaid piikide kõrgused määrati otse spektrist [4]. Ferrari-Robertsoni valemi tuletamisel spektreid küll modelleeriti, kuid endiselt kasutati valemi tuletamiseks piikide kõrguseid. Täpsemalt kasutasid Ferrari-Robertson D-piigi jaoks Lorentzi ja G-piigi tarvis BWF funktsiooni [11] ja sellest modelleerimise meetodist on eeskujul võtnud ka osad teised autorid (vt Tabel 1).

Lisaks Ferrari pakutud modelleerimismeetodile (Lorentzi ja BWF funktsioon) on süsiniku Raman spektreid ka muudel viisidel modelleeritud ning selleks on kasutatud eri piigifunktsioone eri hulkades ja isesugustes kombinatsioonides (Tabel 1).

Tabel 1. Esimest järku hajumiste piirkonnas modelleerimiseks kasutatud funktsioonide kombinatsioonid.

Süsinikmaterjali liik	Modelleerimisel kasutatud piikide kombinatsioon*	Töö ilmumise aasta, viide
Kuumutatud teemanti-laadse süsiniku kiled	G + L + G + L	2015, [6]
Polüfurfurüülalkoholist (PFA) sünteesitud süsinik	G + L + G + L + G	2015, [26]
Pürosüsinik, koks	L + L + BWF	2014, [32]
Tahmad	L + L + G + L + L	2005, [28]
Pürolüüsitud puit	PV + PV + PV + PV + PV	2006, [25]
Karbiididest sünteesitud süsinik	L + BWF	2008, [34]
Teemanti-laadne süsinik	L + BWF	1994, [35]

\* L tähistab Lorentzi, G Gaussiani, BWF Breit-Wigner-Fano ja PV pseudo Voigt jaotusfunktsioone.

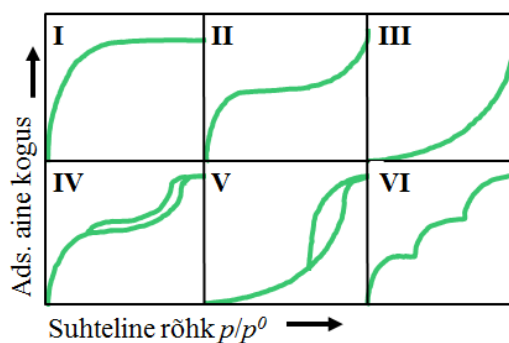
### 1.3. Muud instrumentaalanalüüsi meetodid

#### 1.3.1. *Gaasisorptsiooni analüüs*

Sorptsioon on ühine termin absorptsioonile ja adsorptsioonile ning nende pöördprotsessile desorptsioonile. Kusjuures absorptsioon tähendab gaasi/vedeliku neeldumist vedelikus/tahkes aines ja adsorptsioon väljendab gaasi/vedelikku kogunemist tahke aine pinnale nii, et selle tulemusena ületab aine kontsentratsioon pindkihis aine sisalduse faasi sisemuses. Tahke aine eripinna ja poorijaotuse määramist võimaldab just adsorptsiooni nähtus. Adsorptsioonile vastab ka pöördprotsess, mida nimetatakse desorptsiooniks, kusjuures tasakaaluolekus on adsorptsiooni ja desorptsiooni protsesside kiirused võrdsed [37].

Gaasisorptsiooni analüüsis mõõdetakse adsorbeerunud aine – gaasi – koguse sõltuvust selle gaasi rõhust konstantsel temperatuuril ja taolist sõltuvust nimetatakse adsorptsiooni-isotermiks. Adsorptsiooniisotermi kuju sõltub uuritavast materjalist ning kuju järgi jaotatakse neid vastavalt IUPAC klassifikatsioonile kuueks erinevaks tüübiks (Joonis 5) [9]:

- I tüüpi isoterm esineb väga mikropoorsete adsorbentide korral.
- II ja IV tüüpi isotermid viitavad kas mittepoorsele või suurte pooridega adsorbendile.
- III ja V tüüpi isotermid tekivad olukorras, kus adsorbaadi molekulidel on üksteise vastu suurem afiinsus kui tahkise suhtes
- VI tüüpi isoterm tekib siis, kui tahkisel poorid puuduvad ning adsorbendi pind on energeetiliselt väga ühtlane.



Joonis 5. Adsorptsiooniisothermi kuus põhilist tüüpi [38].

Adsorptsiooniisothermi mõõtmise käigus tõstetakse järkjärgult adsorbaadi rõhku, esialgu tekib pinnale monokiht, siis kihtide arv kasvab ning rõhu edasisel suurendamisel gaas osaliselt poorides veeldub. Nii saab hinnata pooride suuruseid – algselt täituvad vedelikuga kõige väiksemad poorid, edasi aina suuremad. Rõhku suurendatakse, kuni jõutakse lõpliku küllastumiseni ehk kõiki poore täidab vedelik. Seejärel rõhku vähendatakse, toimub desorptsioon ja kondenseerunud gaas aurustub uuesti. Adsorptsiooni- ja desorptsioonikõvera ning nende vahel oleva hüstereesi kuju järgi hinnatakse pooride suurust, eripinda jm [38].

Adsorptsiooniisothermide analüüsimiseks ja nende kaudu materjalide kohta kvantitatiivse info saamiseks kasutatakse erinevaid adsorptsiooniteooriaid. Tuntumad ja enim kasutatavad neist on BET (Brunauer-Emmett-Teller) [39], statistilise tiheduse (ingl *t-plot*) [40] ja NLDFT (ingl *non-local density functional theory* e mitte-lokaalne tihedusfunktsionaali teooria) teooriad [41].

### 1.3.2. Röntgendifraktsioonspektroskoopia

Kristalliliste materjalide struktuur koosneb korrapärastest korduvatest aatomitasanditest, mis moodustavad kristallivõre. Kui fookuseeritud monokromaatne röntgenikiir kindla nurga all nendele tasanditele langeb, siis osadelt tasanditelt kiir difrageerub. Nimelt iga aatomtasandi puhul on mingi kindel röntgenkiire pealelangemisnurk, mille korral see tasand difrageerib pealelangevat kiirt ehk igale paralleelsete tasandite parvele vastab difraktsiooni-maksimum. Sellist analüüsi, kus proovile suunatakse röntgenikiir eri nurkade all ja mõõdetakse difrageerunud kiire intensiivsust nimetataksegi röntgen-difraktsioonanalüüsiks (XRD – ingl *X-Ray Diffraction*). XRD analüüsi tulemus esitatakse graafikutena, kus  $x$ -teljel on detektori nurk röntgenikiire suhtes  $2\theta$  ( $\theta$  on kiire langemisnurk proovi suhtes) ja  $y$ -teljel peegeldunud kiirguse intensiivsus suhtelistes ühikutes. XRD abil saab kindlaks teha kristallilises materjalis teatud faaside olemasolu ja kuna refleksi laiused sõltuvad kristallide mõõtmetest, siis tänu sellele on võimalik refleksi laiuste kaudu arvutada keskmiseid kristallimõõtmeid polükristallilises materjalis [42].

Kuna XRD signaal tekib ka korrapärasematelt aladelt mikropoorses süsinikus, siis kasutatakse ka süsinike iseloomustamisel tihti XRD analüüsi. Nanografiitsete süsinike XRD difraktogrammidel on harilikult näha  $(002)$ ,  $(100)$  ja  $(110)$  süsiniku tasandite refleksid, kusjuures väga vähese korrapäraga materjalide korral on  $(100)$  ja  $(110)$  eristamatud ja nende summaarset refleksi tähistatakse  $(10)$  [43]. Kihtidevahelist kaugust  $d_{002}$  ja näilist kristalliidi kõrgust saab arvutada  $(002)$  refleksi kaudu. Kristalliidi laiust  $L_a$  saab leida  $(10)$  refleksi kaudu, kristallilisemate ainete korral ka  $(100)$  refleksi kaudu.  $L_c$  ja  $L_a$  arvutatakse Scherrer'i võrrandi (12) järgi,

$$L_{a,c} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (12)$$

kus  $K$  on peegeldustasandist sõltuv konstant ( $K$  väärtus  $(002)$  jaoks  $K=0,9$  ja  $(100)$  jaoks  $K=1,84$ ),  $\lambda$  on kasutatud kiirguse lainepikkus,  $\beta$  on vastava refleksi laius poolel kõrgusel radiaanides ja  $\theta$  on piigi asukoht radiaanides [43].



## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1. Süsinikmaterjalid

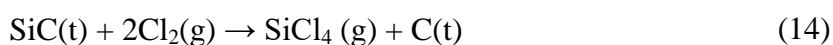
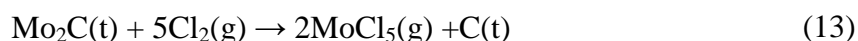
Selles töös uuritud süsinikud on erinevad nii algmaterjali, sünteesimeetodi kui ka rakendatud järelaktiveerimise meetodi poolest (Tabel 2). Süsinike seas leidub nii karbiididest sünteesitud süsinikke (KSS), hüdrotermilise karboniseerimise teel saadud süsinikke kui ka kommersiaalseid materjale. Materjalid valiti nii erinevad seetõttu, et nende analüüsil saadavad tulemused oleksid võimalikult üldised. Samuti lähtuti valikul sellest, et uuritavad materjalid oleksid kasutatavad praktilises elektrokeemias elektroodimaterjalina.

Tabel 2. Süsinikmaterjalid, nende lähteained, sünteesi ja aktivatsioonimeetodid.

Nimetus	Lähtematerjal	Sünteesimeetod	Aktiveerimine	Viide
C(Mo <sub>2</sub> C) 700	Karbiid (Mo <sub>2</sub> C)	kloreerimine (700 °C)	—	[15]
C(Mo <sub>2</sub> C) 1000		kloreerimine (1000 °C)		
C(SiC) 1000	Karbiid (SiC)			[18]
TT-67	D-Glükoos	Hüdrotermiline karboniseerimine	KOH keemiline aktiveerimine	[44]
TT-68			ZnCl <sub>2</sub> keemiline aktiveerimine	
RP-20 ( <i>Kuraray Chemical Corporation</i> )	Kookospähkel	<i>puudub info</i>	veeaur	[45]
Vulcan ( <i>Cabot Corporation</i> )	<i>puudub info</i>	<i>puudub info</i>	<i>puudub info</i>	[46]

#### 2.1.1. Karbiididest sünteesitud süsinike saamine

Kvartslaevukesse asetatud karbiidi kuumutatakse argooni voolus vastavalt Tabelis 2 toodud sünteesi temperatuurile. Seejärel asendati argoon klooriga (voolukiirusega 50 ml/min) ja algas kloreerimine. Kloreerimise käigus leiavad aset reaktsioonid vastavalt molübdeenkarbiidiga (13) ja ränikarbiidiga (14), kusjuures enamik reaktsioonide kõrvalproduktidest lahkuvad reaktorist kloorivoolu liiaga. Lõplikult eemaldatakse gaasilised kõrvalsaadused järgmises etapis, mil süsteemist juhitakse uuesti läbi argooni.



Viimases etapis redutseeritakse KSS vesinikuga (800 °C, 1,5 h), mis puhastab süsiniku kloori, kloriidide jm jääkidest ning ka hapnikku sisaldavatest funktsionaalsetest rühmadest [15,18].

### **2.1.2. Süntees hüdrotermilise karboniseerimise teel**

100 ml 1 M glükoosi vesilahuse hüdrotermiline karboniseerimine viidi läbi roostevabast terasest autoklaavis (BÜCHI AG Limbo) 180 °C juures 24 tunni jooksul. Saadud süsinikurikast materjali pesti Milli-Q<sup>+</sup> veega mitu korda ning kuivatati vaakumkuivatusahjus 120 °C ja 50 mbar juures.

Aktiveerimiseks segati esmalt massi järgi 4 osa aktiveerivat reagenti (TT-67 jaoks KOH, TT-68 jaoks ZnCl<sub>2</sub>) ja 1 osa süsinikurikast materjali ning sellele lisati ~ 70 g vett. Pärast vee lisamist asetati segu magnetsegajaga pliidile, kus toimus süsinikurikka materjali immutamine aktiveeriva reagentiga lahuse temperatuuril ~ 70 °C kuni enamus veest aurustus. Vee lõplikuks eemaldamiseks kuivatati immutatud süsinikurikast materjali vaakumahjus.

Pärast seda viidi immutatud süsinikurikas materjal aktiveerimise läbiviimiseks toruahju (CARBOLITE CTF 12/65/550), kus argooni voolus kuumutati segu aktiveerimistemperatuurile 700 °C temperatuuri tõstmise kiirusega 2 °C min<sup>-1</sup>. Sellel temperatuuril aktiveeriti süsinikurikast materjali 2 tundi ja peale seda lasti ahi taas toatemperatuurile maha jahtuda. Edasi pesti ja filtreeriti saadud aktiveeritud süsinikku korduvalt ning kuivatati lõpuks ~ 120 °C juures 24 tunni vältel. Analoogselt karbiididest sünteesitud süsinike saamisega on ka siin viimaseks etapiks materjali redutseerimine vesinikuga [44].

## **2.2. Katsete läbiviimine ja analüüs**

### **2.2.1. Gaasiadsorptsiooni analüüs**

Degaseeritud (> 24 h, 350 °C) süsinikuproovide lämmastiku adsorptsiooniisotermid mõõdeti instrumendiga ASAP 2020 (Micromeritics, USA) vedela lämmastiku temperatuuril, -196 °C juures. BET teooriale vastavalt arvutati materjalide eripind ( $S_{\text{BET}}$ ), statistilise tiheduse teooria rakendamisel leiti mikropooride eripind ( $S_{\text{mikro}}$ ) ning mikropooride ruumala ( $V_{\text{mikro}}$ ). Pooride koguruumala  $V_{\text{kogu}}$  on arvatud veeldumisele lähedasel rõhul ( $P/P_0 = 0,95$ ) adsorbeerunud gaasi hulga alusel. Poorijaotused arvutati kasutades programmi SAIEUS (Micromeritics, USA), milles lämmastiku isothermide analüüsimiseks rakendati mudelit "Carbon-N2-77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface", mis põhineb NLDFT teorial [47]. Gaasiadsorptsiooni analüüsi tulemustest saadud materjale iseloomustavad arvulised väärtused on näha Tabelis 3.

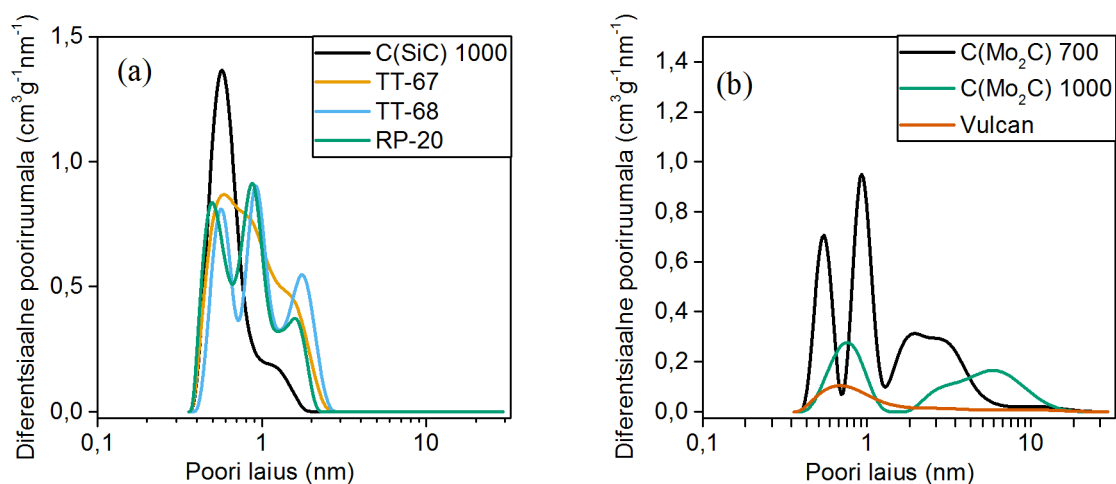
Leiti, et kõige suurema eripinnaga on hüdrotermilise karboniseerimise teel saadud süsinikud, milles enamik pindalast kui ka ruumalast tuleneb mikropooridest. Nendele sarnaneb väga kommertsiaalne RP-20, mida iseloomustab samuti suur eripind ja valdav

mikropoorsus – tervelt 97% kogu pooriruumalast moodustavad mikropoorid. Karbiididest sünteesitud süsinike puhul võib täheldada, et kasutatud karbiid mõjutab oluliselt saadava materjali omadusi. Nimelt mõlemad molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikud on võrdlemisi suure pooride koguruumalaga, samas kui ränikarbiidist sünteesitud süsinik on üsna väikese pooride koguruumalaga. Samuti on oluline faktor ka sünteesitemperatuur –  $\text{Mo}_2\text{C}$  sünteesitud süsinike korral on näha, et sünteesitemperatuuri tõstmine toob kaasa eripinna vähenemise. Kõigist eeltoodud materjalidest erineb tunduvalt kommertsiaalne süsinik Vulcan, mille korral nii eripind, kogu pooride ruumala kui ka mikropooride ruumala osakaal on väike.

Tabel 3. Gaasiadsorptsiooni analüüsist saadud andmed

	$S_{\text{BET}}^*$ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mikro}}^*$ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{kogu}}^*$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{kogu}}^*$ %
C( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) 700	2061	1784	1,57	94,3
C( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) 1000	816	709	1,42	76,1
C( $\text{SiC}$ ) 1000	1120	1107	0,54	94,4
TT-67	2150	2140	1,00	98,1
TT-68	2149	2133	1,01	96,7
RP-20 ( <i>Kuraray Chemical Corporation</i> )	1860	1827	0,82	97,2
Vulcan ( <i>Cabot Corporation</i> )	239	144	0,53	12,5

\* $S_{\text{BET}}$  on BET teooria järgi arvutatud eripind,  $S_{\text{mikro}}$  on statistilise tiheduse teooria abi arvutatud mikropooride eripind,  $V_{\text{kogu}}$  – kogu pooriruumala,  $V_{\text{mikro}}/V_{\text{kogu}}$  iseloomustab mikropooride osakaalu kogu ruumalast.



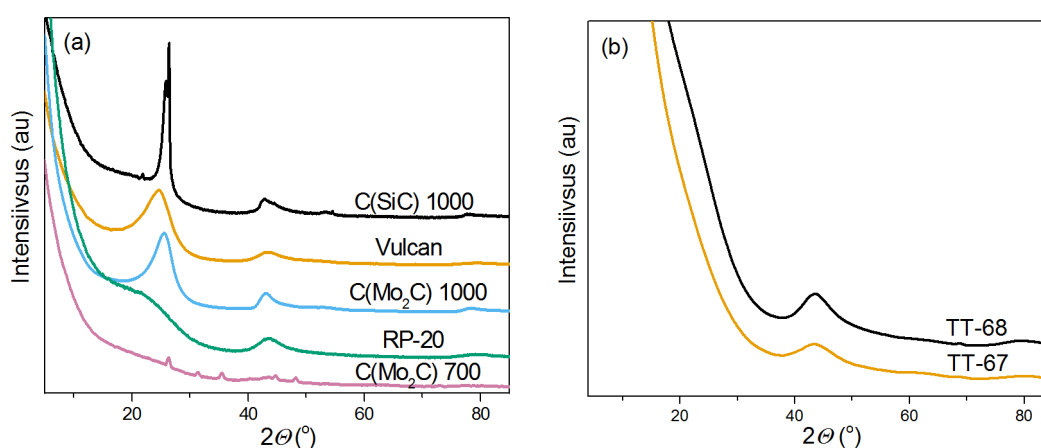
Joonis 6. Uuritavate süsinikmaterjalide poorijaotused.

Saadud poorijaotused (Joonis 6) kinnitavad, et tegu on valdavalt mikropoorsete materjalidega ehk materjalides on oluliselt rohkem poore, mille diameeter on 2 nm. Teiste materjalidega võrreldes on mesopoorsemad molübdeenkarbiidist 700 ja 1000 °C juures sünteesitud süsinikud. Hüdrotermilise karboniseerimise teel saadud süsinikud (TT-67 ja TT-68) ning kommertsiaalne RP-20 on väga mikropoorsed ( $V_{\text{mikro}}/V_{\text{kogu}} > 0,96$ ), aga samas üsna

laiade poorijaotustega. Nimelt eelmainitutega võrreldes on C(SiC) 1000 poorijaotus kitsas – enamik poore on diameetritega 0,4 nm kuni 0,8 nm; üle 1 nm laiuste pooride osakaal on väga väike.

### 2.2.2. XRD analüüs

Uuritavate süsinikmaterjalide difraktogrammide (Joonis 7) saadi Bruker D8 difraktomeetriga (Bruker Corporation). Difraktogrammi mõõtmiseks kasutati Cu  $K\alpha$  kiirgust (45 kV, 35 mA,  $\lambda=1,5406$  Å) ning signaal registreeriti positsioonitundliku LynxEye detektoriga. Kiire pealelangemis-nurka  $\theta$  muudeti 0,025° sammu võrra 5° kuni 90° ja iga sammu juures koguti signaali 2 s. Kõik mõõtmised teostati 25 °C juures.



Joonis 7. a) ja b) Seitsme eri süsinikmaterjali difraktogrammide, kus  $\theta$  on röntgenkiire langemisnurk kraadides.

Kristalliidi laius arvutati vastavalt Scherrer'i võrrandile (12), kasutades  $2\theta \approx 43^\circ$  asuvat grafiidi (100) tahule vastava refleksi laiust poolkõrgusel. Tulemused on toodud Tabelis 4.

Tabel 4. XRD difraktogrammides leidunud grafiidi (001) tasandi refleksi asukoht, selle laius ning arvutatud kristalliidi laiuse  $L_a$  väärtus.

	(001) refleksi asukoht / °	$\Gamma$ / °	$L_a$ / nm
C(Mo <sub>2</sub> C) 700	44,31	4,30	3,99
C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	42,86	2,28	9,21
C(SiC) 1000	42,64	2,69	8,12
TT-67	43,53	6,18	3,33
TT-68	43,39	5,00	3,67
RP-20	43,36	4,08	4,44
Vulcan	43,16	3,25	5,42

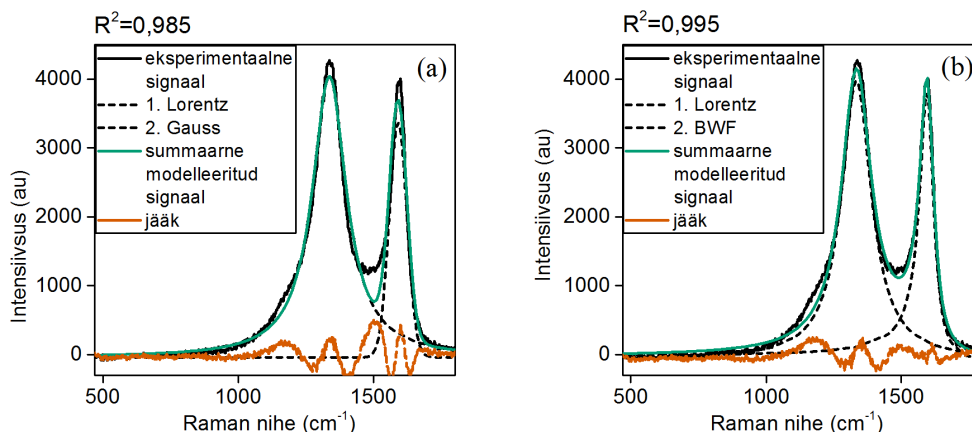
### 2.2.3. Raman spektroskoopia

Raman spektrid mõõdeti Renishaw InVia Raman mikroskoobiga (Renishaw, UK). Ergastuseks kasutati Ar-ioon laserit ( $\lambda = 457,9$  nm,  $\lambda = 488,0$  nm ja  $\lambda = 514,5$  nm), He-Ne laserit ( $\lambda = 633$  nm) ja dioodlaserit ( $\lambda = 785$  nm).

#### 2.2.3.a. Raman spektrite modelleerimine

Kõik Raman spektrid modelleeriti programmiga OriginPro (*OriginLab Corporation*, USA) ja parima sobivuse saavutamiseks prooviti erinevate piigifunktsioonide kombinatsioone.

Algselt prooviti spektrit modelleerida nii, et eeldati vaid 2 piigi (D- ja G-piigi) olemasolu nagu tehti Tuinstra-Koenigi [4] ja Ferrari-Robertsoni mudeli [11] tuletamisel (vaata pt 1.2.3). Näiteid nende modelleerimiste tulemustest võib näha Jooniselt 8. Kui kasutada modelleerimiseks vaid kahte sümmeetrilist piigifunktsiooni, s.o Lorentzi ja Gaussi funktsioone (nagu Joonise 8 (a) osas), siis on modelleeritud intensiivsus võrreldes eksperimentaalsete andmetega Raman spektri piirkonnas  $1440\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$  liiga madal. Samuti ilmneb ebakõla mõõdetud spektri ja modelleerimistulemuste vahel D-piigist vasakul s.o Raman spektri piirkonnas  $1100\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$ . Kui kasutada G-piigi kuju modelleerimiseks hoopis ebasümmeetrilist Breit-Wagner-Fano (e BWF) funktsiooni, nagu tegid Ferrari ja Robertson [11], siis mudeli täpsus paraneb (Joonis 8.b), sest BWF piigifunktsioon kompenseerib D ja G piigi vahele jääva ala intensiivsust. Samas säilib ebakõla modelleeritud ja eksperimentaalselt mõõdetud spektrite intensiivsuste vahel Raman nihke piirkondades  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ .



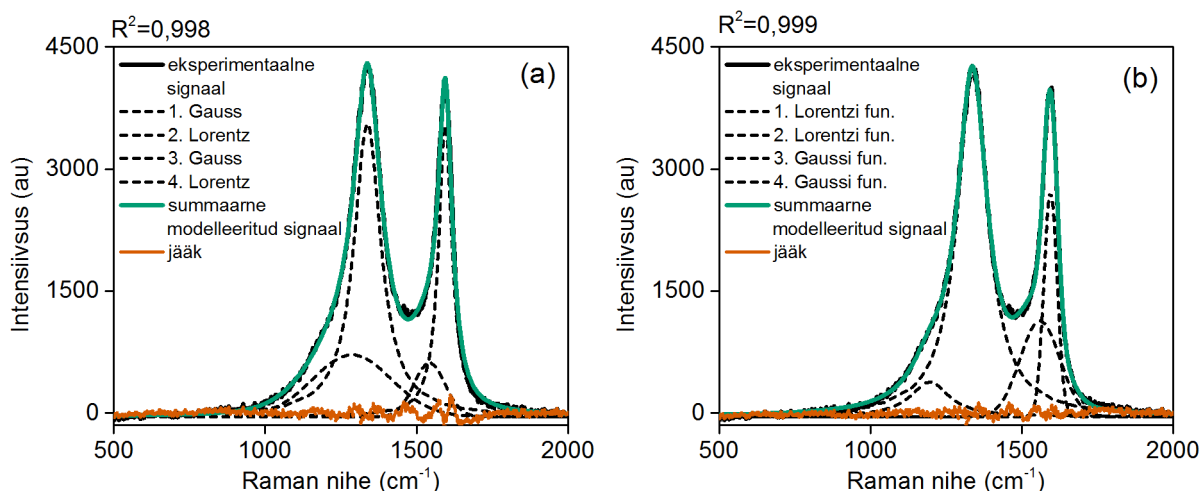
Joonis 8. Näitena on toodud ergastuslainepikkusel 514 nm proovile RP-20 vastavate Raman spektrite modelleerimistulemused. Raman spektris esinevate piikide kuju modelleerimisel on kasutatud erinevate piigifunktsioonide kombinatsioone järgmiselt: (a) Lorentzi ja Gaussi funktsiooni kombinatsioon (b) Lorentzi ja Breit-Wagner-Fano funktsioonide kombinatsioon.

Kuna Raman nihke piirkonnad  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  jäävad modelleerimisel vaid kahe funktsiooni kasutamisel halvasti kirjeldatuks, siis prooviti Ribeiro-Soares jt [6], Hu jt

[26], Sadezky jt [28] eeskujul Raman spektreid modelleerida nelja (D'-piigi olemasolul viie) funktsiooniga. Meenutame, et spektris  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  juures esineva piigi füüsikaliseks põhjendusteks on pakutud kahte sarnast seletust, s.o transpolüatsetüleeniladsete struktuuride võnkumised [26] ja C=C sidemete võnkumised polüeenis [27]. Nimelt asuvad polüeenide hulka kuuluva polüatsetüleenil Raman spektris piigid just lainearvude  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$  juures [48] ning polüeeniladsete struktuuride olemasolu ebakorrapärase struktuuriga mikropoorsetes süsinikes on raske välistada. Kuna polüeeniladsete struktuuride Raman spektritele on omane ka piik lainearvu  $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$  juures, siis võib nende struktuuride olemasolu seostada ka mikropoorsete süsinike  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  juures asuva piigi teket. Samas on Ribeiro-Soares, Cançado jt pakkunud, et  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  (ehk D<sup>S</sup>) piik on kristalliitidevaheliselt alalt pärinev D-signaali ja analoogselt on  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  juures asuv piik (ehk G<sup>S</sup>) kristalliitidevaheliselt alalt pärinev G-piik [6]. Seda hüpoteesi kinnitavad Kawashima ja Katagiri [30] töö tulemusena saadud eksperimentaalsed andmed. Nimelt said nad, et  $\sim 1083\text{ cm}^{-1}$  juures asuv piik on sarnaselt D-piigiga intensiivsem spektrites, mis on mõõdetud pürolüütilise grafiidi kristalli äärealal. Veel leidsid nad, et  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  juures asuv piik sarnaneb G-piigile selle poolest, et kummagi intensiivsus ei sõltu sellest, kas spekter mõõdeti kristalli äärealalt või keskosast.

Seega modelleeriti teiste autorite eeskujul spektreid ka 4 piigifunktsiooniga, kusjuures esiti prooviti Ribeiro-Soares, Cançado jt [6] meetodit, kus lisapiikide D<sup>S</sup> ja G<sup>S</sup> kirjeldamiseks kasutati Gaussi funktsioone ja D- ja G-piigi kirjeldamiseks Lorentzi funktsioone (Joonis 9.a, seda kombinatsiooni nimetame G+L+G+L). Selline piikide kombinatsioon ja modelleerimismeetod kirjeldab küll ainult kahe piigifunktsiooniga modelleerimisega (Joonis 8) võrreldes tunduvalt paremini eksperimentaalset spektrit, kuid samas on piirkonnas  $\sim 1420\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$  märgata üsna suuri erinevusi modelleeritud signaali ja eksperimentaalse signaali väärtuse vahel (Joonis 9.a). Seetõttu prooviti ka lähtudes Ribeiro-Soares, Cançado jt [6] D<sup>S</sup> ja G<sup>S</sup> piikide füüsikalistest põhjendustest modelleerida D<sup>S</sup> ja D sarnaselt Lorentzi funktsioonidega ja G<sup>S</sup> ning G sarnaselt Gaussi funktsioonidega (Joonis 9.b, kombinatsiooni nimetatame L+L+G+G). Kombinatsiooniga L+L+G+G modelleeritud spektri kuju langes võrreldes kombinatsiooniga G+L+G+L modelleeritud spektri kujuga võrreldes paremini kokku eksperimentaalse spektriga – nimelt on erinevus modelleeritud signaali ja eksperimentaalse signaali vahel lainearvude piirkonnas  $\sim 1420\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$  võrreldes väiksem. Kombinatsiooni L+L+G+G paremat sobivust võrreldes kombinatsiooniga G+L+G+L tõestab ka suurem korrelatsioonikordaja ruudu  $R^2$  väärtus ( $R^2(\text{L+L+G+G})=0,999$  võrreldes  $R^2(\text{G+L+G+L})=0,998$ ).

Kuna eksperimentaalsete Raman spektrite kuju kirjeldas kõige paremini piigifunktsioonide kombinatsioon L+L+G+G, siis kasutati siinses töös põhiliselt spektrite modelleerimisel just seda kombinatsiooni. Selles töös spektrite modelleerimiseks kasutatud piigifunktsioonid ja vastavate piikide asukohad ning nimetused on näha Tabelis 5 ning kõik edaspidisteks arvutusteks kasutatud modelleeritud spektrid on toodud Lisades Joonistel L1-7.



Joonis 9. Näitena on toodud lainepikkusel 514 nm proovile RP-20 vastavate Raman spektrite modelleerimistulemused. Raman spektris esinevate piikide kuju modelleerimisel on kasutatud erinevate piigifunktsioonide kombinatsioone järgmiselt: (a) D ja G- piigi kuju modelleerimiseks Lorentzi funktsioone, lainepikkustel  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  asuvate piikide kuju modelleerimiseks Gaussi funktsioone (b)  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  juures asuva ja D-piigi kuju modelleerimiseks Lorentzi funktsioone, G-piigi ja lainepikkustel  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  asuva piigi kuju modelleerimiseks Gaussi funktsioone.

Tabel 5. Süsinikmaterjalide Raman spektrites leiduvad piigid ja nende modelleerimiseks kasutatud jaotusfunktsioonid.

Piigi ligikaudne asukoht	Kasutatud funktsioon	Piigi tähistus*
$1150 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz	$D^S$
$1360 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz	D
$1450 \text{ cm}^{-1}$	Gauss	$G^S$
$1580 \text{ cm}^{-1}$	Gauss	G
$1620 \text{ cm}^{-1}$	Gauss	D'

\* Piikide nimetamisel lähtuti viites [6] kasutatud piiginimetustest.

### 2.2.3.b. Kristalliidi laiuste arvutamine

Raman spektrite põhjal kristalliidi laiuste ( $L_a$ ) arvutamiseks kasutati mitmeid eri meetodeid, kusjuures kasutati nii vanemaid, levinumaid Tuinstra-Koenigi (T-K, (2)) ja Ferrari-Robertsoni (F-R, (4)) valemeid, kui ka uusi vähem levinud Ribeiro-Soares, Cançado jt valemeid (R-C (7) ja R-C2 (8)). Arvutuse tulemusel saadud  $L_a(\text{Raman})$  väärtuseid võrreldi XRDst saadud  $L_a(\text{XRD})$  väärtustega ja selle järgi otsustati ka kasutatud meetodi sobivus uuritud materjalidele.

Tuinstra-Koenigi valemi rakendamiseks võeti esialgu D- ja G-piigi intensiivsuste suhte otseselt spektrilt loetud piikide kõrguste suhe, sest nii oli tehtud originaalartiklis [4]. Samas on Raman spektrite modelleerimise tulemusena näidatud, et siin töös uuritud materjalide Raman spektrites on ka piigid lainearvudel  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  (nn  $D^S$ -piik) ja  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  (nn  $G^S$ -piik), mis mõjutavad Raman hajumise summaarse signaali intensiivsust ning mille tõttu ei lange otse spektrilt määratud piikide intensiivsused kokku modelleeritud piikide intensiivsustega. Seetõttu prooviti T-K valemit rakendada ka modelleeritud D- ja G-piigi intensiivsusi kasutades. Ferrari ja Robertson kasutasid oma meetodikas piikide kõrguste saamiseks modelleerimist (Lorentsi ja BWF funktsioonide kombinatsioon) ning sama modelleerimist rakendati ka F-R valemis kasutatava  $I_D/I_G$  väärtuse saamiseks.

Tabel 6. Tuinstra-Koenigi ja Ferrari-Robertsoni valemitega ergastuslainepikkusel 514 nm mõõdetud Raman spektritelt arvatud  $L_a$  väärtused. Tuinstra-Koenigi valemis rakendati nii otse spektrilt määratud  $I_D/I_G$  väärtust kui ka modelleeritud spektritelt määratud  $I_D/I_G$  väärtust; Ferrari-Robertsoni valemit rakendati nende enda välja töötatud meetodika (Lorentsi ja BWF funktsioonide kombinatsioon) kohaselt modelleeritud spektritelt saadud  $I_D/I_G$  väärtuseid kasutades. Teistel ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritelt T-K ja F-R valemite järgi arvatud  $L_a$  väärtused on toodud Lisades Tabelis L8.

				Tuinstra-Koenig		F-R	XRD
	$I_D/I_G$	$I_D/I_G$ (mod*)	$I_D/I_G$ (F-R*)	$L_a / \text{nm}$	$L_a$ (mod*) / nm	$L_a / \text{nm}$	$L_a / \text{nm}$
C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,2	1,4	1,1	3,6	3,1	1,4	5,0
C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	0,7	0,9	0,7	6,0	4,8	1,1	9,1
C(SiC) 1000	1,0	1,1	1,0	4,3	3,9	1,4	7,2
TT-67	0,9	1,3	0,9	5,1	3,4	1,3	3,4
TT-68	0,8	1,3	0,8	5,2	3,5	1,2	4,2
RP-20	1,1	1,5	1,2	4,1	2,9	1,5	5,2
Vulcan	1,0	1,2	1,0	4,4	3,7	1,3	6,4

\* mod – kasutatud on spektri modelleerimisel (L+L+G+G) saadud piikide intensiivsusi. F-R – D- ja G-piikide intensiivsused on saadud Lorentsi ja BWF funktsioonide kombinatsiooniga modelleeritud spektritelt [11].

Saadud erinevad  $I_D/I_G$  väärtused ning nende põhjal T-K ja F-R valemitega arvatud  $L_a$  väärtused lainepikkusel 514 nm mõõdetud Raman spektrite jaoks on toodud Tabelis 6. On näha, et D- ja G-piigi suhe on kombinatsiooniga L+L+G+G modelleeritud piikide korral suurem võrreldes otse spektrilt loetud intensiivsuste suhtega. Põhjus seisneb selles, et  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  juures asuva piigi intensiivsuse arvestamine vähendab oluliselt G-piigi kõrgust (näha ka Jooniselt 9.d) ja seega suurendab  $I_D/I_G$  suhet. Suurenenud  $I_D/I_G$  väärtus toob kaasa T-K valemi (2) järgi veidi väiksemad kristallidi laiused. Seevastu Ferrari-Robertsoni meetodiga, kus  $D^S$  ja  $G^S$  piike ei arvestata, modelleeritud spektritelt saadud D- ja G-piigi intensiivsuste suhe on enam-vähem võrdne otse spektrilt loetud  $I_D/I_G$  väärtusega, millest lähtub, et Ferrari-Robertsoni valemis saab ilmselt ilma tulemusi muutmata rakendada ka otse Raman spektrist loetud  $I_D/I_G$  väärtuseid. Seetõttu rakendatigi ülejäänudel ergastavatel lainepikkustel kogutud



Raman spektrite puhul Ferrari-Robertsoni valemis otse spektrilt määratud  $I_D/I_G$  suhteväärtuseid. Samas vaadeldes eri materjalide Raman spektritest F-R valemi järgi arvutatud  $L_a$  väärtuseid leiame, et need väärtused on ligikaudselt samad kõigi materjalide jaoks (ka nende jaoks, millel  $L_a$ (XRD) on küllaltki erinev). Sellest järeldub, et F-R meetod ei sobi uuritavate materjalide kirjeldamiseks. Nimelt on ju F-R meetod tuletatud nii, et arvutatud  $L_a$  väärtused oleksid sarnased XRDst saadud väärtustega ning kui see ei kehti, siis saabki järeldada, et F-R meetod siin töös uuritavatele materjalidele ei sobi.

Võrreldes T-K valemist arvutatud  $L_a$  väärtuseid XRD mõõtmistest saadud kristalliidi laiusega, on näha, et T-K valemiga modelleeritud spektritest saadud  $I_D/I_G$  väärtuse kasutamine ei muuda arvutatud  $L_a$  väärtuseid oluliselt korrektsemaks (arvestades, et ka T-K on tuletatud nii, et arvutatud  $L_a$  väärtus oleks sarnane XRDst saaduga). Seega kasutades T-K valemit süsinikmaterjalide kirjeldamisel tuleb pigem kasutada otse spektrilt loetud piikide kõrguseid. F-R ja T-K tulemuste omavahelises võrdluses on Tuinstra-Koenig'i valemiga saadud tulemused siiski XRD-st pärinevatele väärtustele oluliselt sarnasemad ning samuti on T-K valemiga arvutatud  $L_a$  väärtused eri materjalide korral küllalt erinevad. Sarnaseid tähelepanekuid saab teha ka ergastuslainepikkustega 457 nm, 488 nm, 633 nm ja 785 nm mõõdetud Raman spektritest T-K ja F-R valemitega arvutatud kristalliidi laiuste väärtuste kohta (vastav info Lisades Tabelis L8).

Ribeiro-Soares, Cançado jt valemite rakendamiseks kasutati spektri modelleerimise kaudu saadud G-piigi laiust ( $I_G$ , valem (7) ehk C-E1) ja modifitseeritud piikide pindalade suhet  $S'_D/S'_G$  (15), kus võetakse lisaks D- ja G-piikide pindaladele arvesse ka lisapiikide  $D^S$  ja  $G^S$  pindalaid.

$$\frac{S'_D}{S'_G} = \frac{S_D + S_{D^S}}{S_G + S_{G^S}} \quad (15)$$

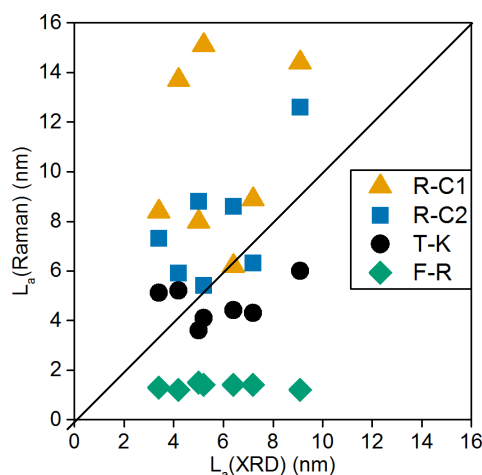
Kusjuures valem R-C1 (7) peaks sobima paremini süsinikmaterjalidele, milles  $L_a < 32$  nm ja R-C2 (8) jällegi süsinikmaterjalide korral, milles  $L_a > 32$  nm [6]. Saadud tulemused eri materjalide korral (Raman spektrid mõõdetud 514 nm laseriga) on näha Tabelis 7, kus võrdluseks asuvad ka T-K ja F-R valemitega arvutatud väärtused (modelleerimata spektrilt loetud  $I_D/I_G$ ). Kui nii T-K kui ka F-R valemite kaudu arvutatud kristalliidi laiuste väärtused olid XRDst saadud  $L_a$ -st väiksemad, siis mõlemad Ribeiro-Soares, Cançado jt valemid pigem ülehindavad  $L_a$  väärtuseid. Samas avaldasid Ribeiro-Soares, Cançado jt oma valemites leiduvatele konstantidele ka veapiirid ning neid veapiire arvestades (R-C1:  $L_a \pm \sim 6$  nm, R-C2:  $L_a \pm \sim 2$  nm) langevad R-C valemitega arvutatud tulemused üsna hästi kokku XRD

difraktogrammidest arvatud  $L_a$  väärtustega. Samas on valemitega kaasnenud veapiirid siiski üsna suured ning samuti ei paista R-C valemiga arvatud  $L_a$  väärtuste osas ka selget seaduspära. Sõltuvust kas sünteesitemperatuurist või kooskõla XRD andmetega. Seetõttu tundub, et siin töös uuritud materjale ei ole võimalik R-C [6] valemite abil hästi eristada ega isegi kvalitatiivselt iseloomustada.

Tabel 7. Tuinstra-Koenigi (T-K), Ferrari-Robertsoni (F-R) ja Ribeiro-Soares, Cançado jt (R-C1, R-C2) valemitega ergastuslainepikkusel 514 nm mõõdetud Raman spektritest arvatud  $L_a$  väärtused. Tuinstra-Koenigi ja Ferrari-Robertsoni valemite rakendatakse otse spektrilt määratud  $I_D/I_G$  väärtust. Valemis C-E1 rakendatakse G-piigi laiust poolal kõrgusel ( $I'_G$ ) ja C-E2 valemis suurust  $S'_D/S'_G$ . Teistel ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritelt arvatud  $L_a$ -de kohta on info Lisades Tabelis L8.

	Piike iseloomustavad suurused*			Arvatud $L_a$ väärtused				XRD
Materjalid	$I_D/I_G$	$I'_G / \text{cm}^{-1}$	$S'_D/S'_G$	$L_a$ (T-K) / nm	$L_a$ (F-R) / nm	$L_a$ (R-C1) / nm	$L_a$ (R-C2) / nm	$L_a$ / nm
C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,2	72,6	1,6	3,6	1,5	8	8,8	5,0
C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	0,7	53,6	1,2	6,0	1,2	14,4	12,6	9,1
C(SiC) 1000	1,0	69,5	2,3	4,3	1,4	8,9	6,3	7,2
TT-67	0,9	71	2,0	5,1	1,3	8,4	7,3	3,4
TT-68	0,8	55,3	2,5	5,2	1,2	13,7	5,9	4,2
RP-20	1,1	52	2,7	4,1	1,4	15,1	5,4	5,2
Vulcan	1,0	1,7	79,5	4,4	1,4	6,2	8,6	6,4

\*  $I_D/I_G$  – otse spektrilt määratud D- ja G-piikide kõrguste suhe,  $S'_D/S'_G$  – suhe, kus nimetajas on D ja D<sup>S</sup> piikide pindalade summa ning lugejas G ja G<sup>S</sup> piikide pindalade summa,  $I'_G$  – G-piigi laiust poolal kõrgusel



Joonis 10. Tuinstra-Koenigi (T-K), Ferrari-Robertsoni (F-R) ja Ribeiro-Soares, Cançado jt (R-C1 ja R-C2) valemitega ergastuslainepikkusel 514 nm mõõdetud Raman spektritest arvatud  $L_a$  väärtused võrdluses XRD meetodist Scherreri valemiga arvatud  $L_a$  väärtustega. Tuinstra-Koenigi ja Ferrari-Robertsoni valemite rakendatakse otse spektrilt määratud  $I_D/I_G$  väärtust, valemis R-C1 rakendatakse G-piigi laiust poolal kõrgusel ( $I'_G$ ) ja R-C2 valemis suurust  $S'_D/S'_G$ . Olukorras, mil Raman spektrite põhjal saadud  $L_a$  oleks samaväärne XRD tulemustest pärineva  $L_a$  väärtusega, asuksid punktid graafikul diagonaalil.

Ergastuslainepikkusel 514 nm mõõdetud Raman spektritest eri valemitega arvatud  $L_a$  väärtuste kokkulangevust XRDst pärinevate  $L_a$  väärtusega on võimalik hinnata ka visuaalselt.

Joonis 10 näitab, et ka uuritud materjalidele enim sobivad mudelid toimivad vaid rahuldavalt ja selget sõltuvust pole võimalik ühegi kasutatud mudeli korral tuvastada.

Enamasti mõõdetakse süsinikmaterjalide Raman spektreid kasutades just 514 nm lainepikkusega laserit, sest sellisel lainepikkusel on spekter reeglina intensiivseim ja fluorestsentsi ei esine. Selles töös mõõdeti spektreid ka erinevatel ergastava valguse lainepikkustel ning tänu sellele on võimalik analüüsida ka juba varem kasutatud valemite (T-K, F-R, R-C1, R-C2) sobivust erinevatel ergastava valguse lainepikkustel kogutud spektrite alusel. Ideaalsel juhul peaks erinevatel lainepikkustel saadud spektrite põhjal arvatatud  $L_a$  väärtused olema identsed ja lainepikkuse muutmine ei tohiks mõjutada arvatud  $L_a$  väärtust. Tegelikult see nii ei olnud (Tabel 8, Joonis 11).

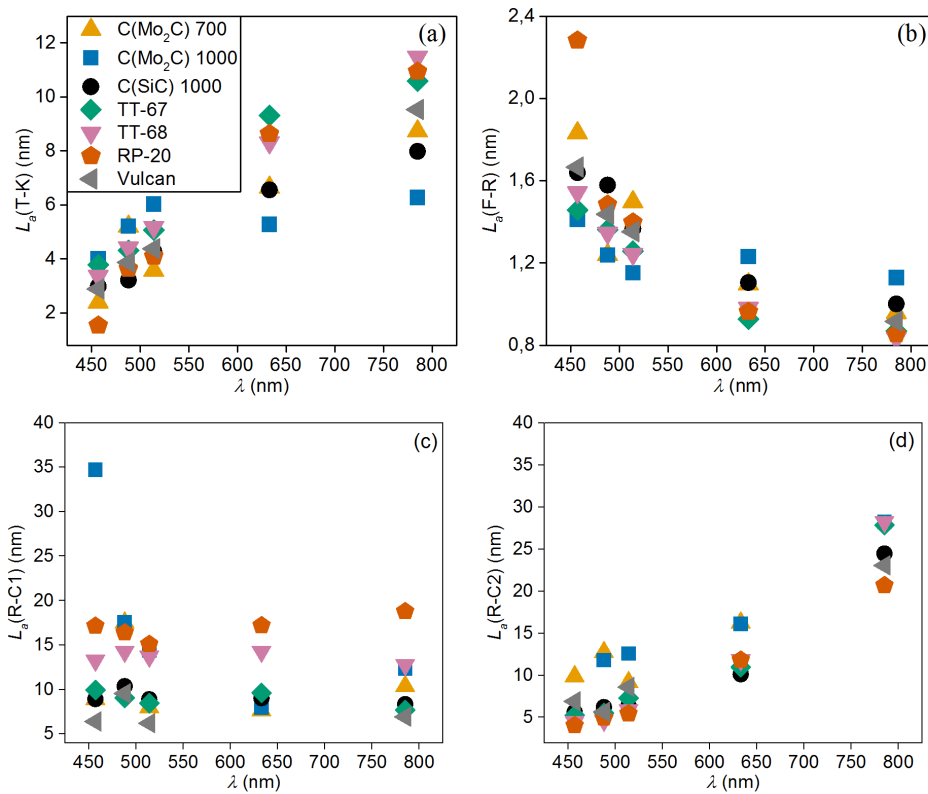
Nii T-K kui ka F-R valemitega arvatud  $L_a$  väärtused sõltuvad kasutatud lainepikkusest – enamike materjalide korral T-K valemiga arvatud  $L_a$  süsteemselt kasvab ja F-R valemiga leitud  $L_a$  süsteemselt kahaneb laseri lainepikkuse kasvades (Joonis 11.a ja b). See viitab, et T-K (3) ja (5) valemid ei arvesta hästi ergastava valguse kvandenergia muutumise mõju Raman spektri kujule. Ribeiro-Soares, Cançado jt G-piigi laiusest sõltuva valemiga (7) arvatud  $L_a$  väärtustel ei ole märgata süsteemset muutumist koos ergastava lainepikkusega (Joonis 11.c). Võrreldes R-C valemite omavahel, siis suhet  $S'_D/S'_G$  arvestav valem R-C (8) toimib ergastavatel lainepikkustel 457, 488 ja 514 nm mõõdetud spektrite puhul mõnevõrra paremini võrreldes G-piigi laiust arvestava valemiga R-C1 (7). Seevastu pikemate lainepikkustega (633 nm, 785 nm) mõõdetud spektrite korral valem R-C2 (8) suuresti ülehindab kristalliidi laiuseid ja siis on jällegi valemi R-C1 (7) abil leitud väärtused sarnasemad  $L_a$ (XRD). Need tähelepanekud kehtivad ka teiste materjalide korral (Joonis 11. Lisades Tabelid L8 ja L9).

Tabel 8. Materjalilt TT-67 lainepikkusetel 457 nm, 458 m, 514 nm, 633 nm ja 785 nm kogutud Raman spektritelt Tuinstra-Koenigi (T-K), Ferrari-Robertsoni (F-R) ja Ribeiro-Soares, Cançado jt (R-C1, R-C2) valemitega arvatud kristalliidi laiuse  $L_a$  väärtused. Teiste materjalide kohta on see info Tabelis L9 Lisades.

<b>TT-67</b>	<b>Piike iseloomustavad suurused*</b>			<b>Eri mudelitega arvatud <math>L_a</math> väärtused</b>				<b>XRD</b>
$\lambda_{\text{laser}}^{**}/\text{nm}$	$I_D/I_G$	$S'_D/S'_G$	$\Gamma_G/\text{cm}^{-1}$	$L_a(\text{T-K})/\text{nm}$	$L_a(\text{F-R})/\text{nm}$	$L_a(\text{R-C1})/\text{nm}$	$L_a(\text{R-C2})/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$
457	0,66	1,7	66,1	3,8	1,5	9,9	5,3	3,4
488	0,81	2,1	69,0	4,3	1,4	9,0	5,5	
514	0,86	2,0	71,0	5,1	1,3	8,4	7,3	
633	0,89	3,0	67,1	9,3	0,9	9,6	11	
785	1,26	2,8	73,7	10,6	0,87	7,7	27,9	
	Standardhälve			3,1	0,3	0,9	9,5	

\*  $I_D/I_G$  – otse spektrilt määratud D- ja G-piikide kõrguste suhe,  $S'_D/S'_G$  – suhe, kus nimetajas on D ja  $D^S$  piikide pindalade summa ning lugejas G ja  $G^S$  piikide pindalade summa,  $\Gamma_G$  – G-piigi laius poolel kõrgusel

\*\*  $\lambda_{\text{laser}}$  – ergastava valguse lainepikkus



Joonis 11. Seitsme uuritud materjali Raman spektritest (a) Tuinstra-Koenigi (T-K), (b) Ferrari-Robertsoni (F-R) (c) Ribeiro-Soares, Cançado jt 1 (R-C1) ja (d) Ribeiro-Soares, Cançado jt 2 (R-C2) valemitega arvatud  $L_a$  väärtuste muutumine erineva lainepikkuste korral. Raman spektrite kogumiseks kasutati ergastuslainepikkuseid 457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm.

Vaadeldes seda, kuidas mõjutab ergastav lainepikkus spektrist arvatud  $L_a$  väärtust, siis absoluutskaalal mõjutab ergastav lainepikkus kõige vähem F-R valemiga arvatud  $L_a$  väärtust. Samas peab arvesse võtma Jooniselt 10 nähtud tõsiasja, et F-R valem (4) annab ligikaudu samad tulemused ka eri materjalidele ning seetõttu tundub, et F-R valemi (4) tundlikkus  $I_D/I_G$  suhte muutumise vastu on üldiselt väike. Seega järeldub, et vähemalt eri lainepikkustel mõõdetud spektrite analüüsiks on siin töös kasutatud valemitest sobivaim R-C1 (7) valem, mis võtab arvesse G-piigi laiust poolel kõrgusel. Nimelt ei muutu R-C1 arvatud  $L_a$  väärtused laseri lainepikkuse muutudes süsteemselt (Joonis 11.c) ning tulemuste standardhälve on võrdlemisi väike. Ka Ribeiro-Soares, Cançado jt ise soovitasid materjalide, kus  $L_a < 32$  nm, Raman spektrite tõlgendamiseks kasutada just seda valemit. Samas kui võrrelda R-C1 valemiga (7) arvatud  $L_a$  väärtuseid ja  $L_a(\text{XRD})$ , siis tuleb tõdeda, et need ei lange piisavalt hästi kokku. Võttes arvesse C-E1 järgi arvatud  $L_a$  väärtusele omistatud suurt määramatust (umbes  $\pm 6$  nm), tunduvad arvatud kristalliidi laiused XRD meetodist saadud  $L_a$  väärtustega ligilähedaselt samad. Samas on mikropoorsete süsinikmaterjalide omavaheliseks eristamiseks ja seeläbi võrdlemiseks ning iseloomustamiseks vaja suuremat täpsust kui  $\pm 6$  nm, sest vähemalt uuritud materjalide XRD difraktogrammidele saadud  $L_a$  väärtused umbes selles vahemikus erinevadki.

## Kokkuvõte

Siin töös uuriti Raman spektroskoopia empiiriliste võrrandite rakendatavust praktiliselt kasutatavatele süsinikmaterjalidele. Süsinikmaterjalideks olid valitud molübdeenkarbiidist 700 °C ja 1000 °C juures sünteesitud süsinikud ( $C(Mo_2C)$  700 ja  $C(Mo_2C)$  1000), räni-karbiidist 1000 °C juures sünteesitud süsinik ( $C(SiC)$  1000), glükoosi hüdrotermilisel karboniseerimisel saadud ja vastavalt kaaliumhüdroksiidi või tsinkkloriidiga aktiveeritud süsinikud TT-67 ja TT-68 ning viimaks kommertsiaalsed süsinikud RP-20 (*Kuraray Chemical Corporation*) ja Vulcan (*Cabot Corporation*).

Süsinikmaterjalide iseloomustamiseks kasutati lisaks Raman spektroskoopia meetodile ka lämmastiku adsorptsiooni ja röntgendifraktsiooni analüüsi. Lämmastiku adsorptsioonist saadi infot materjalide poorsuse, eripinna jmt kohta ning difraktogrammidest arvutati materjalide keskmise kristalliidi laiuse (lineaarse parameetri) väärtused. Lämmastiku adsorptsioonist ja XRD-st saadud infot materjalide kohta võrreldi Raman spektroskoopiast leitud infoga.

Kõigi süsinikmaterjalide korral mõõdeti Raman spektrid viie eri ergastuslainepikkuse (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm) juures ning saadud Raman spektrite põhjal arvutati Tuinstra-Koenigi [4], Ferrari-Robertsoni [5] ja Ribeiro-Soares, Cançado jt [6] mudeleid kasutades grafiidilaadsete segmentide keskmine laius uuritud materjalides. Empiirilise võrrandi sobivuse hindamiseks võrreldi arvutatud väärtuseid difraktogrammidele Scherrer'i võrrandiga arvutatud grafiidilaadsete segmentide keskmise laiusega. Nimelt on käsitletud valemid tuletatud nii, et Raman spektri piike iseloomustavate suuruste järgi saaks arvutada XRD meetodi abil leitud kristalliidi suurusi. Kui Ramani spektrite järgi arvutatud suurus ei lange kokku XRD-st leituga, siis võib järeldada, et see mudel uuritud materjalile ei sobi. Samuti hinnati seda, kui hästi võtavad käsitletud empiirilised valemid arvesse ergastuslainepikkuse mõju süsiniku Raman spektrile. Selleks võrreldi omavahel sama materjali eri ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritest sama mudeli alusel arvutatud väärtuseid.

Tulemuseks saadi, et lainepikkuse mõju võtab kõige paremini arvesse Ribeiro-Soares, Cançado jt empiiriline valem, milles kasutatakse argumendiga G-piigi laiust. Samas XRD difraktogrammidele määratud kristalliidi laiustega piisavalt sarnaseid tulemusi ei saadud ühegi käsitletud mudeliga, mille tõttu tundub, et käsitletud valemid uuritud materjalide kirjeldamiseks hästi ei sobi.

## Kasutatud kirjandus

- [1] H. Marsh, F.R. Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, London, 2006.
- [2] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, 1 (2012) 195–220.
- [3] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2875–2879.
- [4] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126–1130.
- [5] A.C. Ferrari, A Model to Interpret the Raman Spectra of Disordered, Amorphous and Nanostructured Carbons, in: *Symp. W – Nanotub. Fuller. Nanostructured Disord. Carbon*, 2001.
- [6] J. Ribeiro-Soares, L.G. Cançado, Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon*, (2015) 7.
- [7] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsh, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995).
- [8] Characterization of Porous Solids VI: Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI), Allicante, Spain, May 8 - 11 2002, Elsevier, 2002.
- [9] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619.
- [10] P. Simon, A. Burke, Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More, (2006).
- [11] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095–14107.
- [12] M.R. Ammar, N. Galy, J.N. Rouzaud, N. Toulhoat, C.E. Vaudey, P. Simon, N. Moncoffre, Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing, *Carbon*, 95 (2015) 364–373.

- [13] O.A. Maslova, M.R. Ammar, G. Guimbretière, J.-N. Rouzaud, P. Simon, Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 86 (2012) 134205.
- [14] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 813–828.
- [15] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon*, 47 (2009) 23–29.
- [16] M.S. Amer, P. O'Brien, H. Craighead, Raman Spectroscopy, the Diagnostic tool, in: *Raman Spectrosc. Fuller. Nanotechnol.*, Royal Society of Chemistry, 2010: pp. 43–101.
- [17] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, 2005.
- [18] E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC, *Electrochimica Acta*, 161 (2015) 364–370.
- [19] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, 84 (2015) 479–490.
- [20] D.S. Knight, W.B. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 385–393.
- [21] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*, 32 (1994) 1523–1532.
- [22] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 163106.
- [23] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 1276–1290.
- [24] L. Nikiel, P.W. Jagodzinski, Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/ structure correlation, *Carbon*, 31 (1993) 1313–1317.
- [25] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon*, 44 (2006) 3239–3246.
- [26] C. Hu, S. Sedghi, A. Silvestre-Albero, G.G. Andersson, A. Sharma, P. Pendleton, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko, M.J. Biggs, Raman spectroscopy study of the

- transformation of the carbonaceous skeleton of a polymer-based nanoporous carbon along the thermal annealing pathway, *Carbon*, 85 (2015) 147–158.
- [27] B. Manoj, Investigation of nanocrystalline structure in selected carbonaceous materials, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 21 (2014) 940–946.
- [28] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, 43 (2005) 1731–1742.
- [29] N. Shimodaira, A. Masui, Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 902–909.
- [30] Y. Kawashima, G. Katagiri, Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 10053–10059.
- [31] A.C. Forse, C. Merlet, P.K. Allan, E.K. Humphreys, J.M. Griffin, M. Aslan, M. Zeiger, V. Presser, Y. Gogotsi, C.P. Grey, New Insights into the Structure of Nanoporous Carbons from NMR, Raman, and Pair Distribution Function Analysis, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 6848–6857.
- [32] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law, *Carbon*, 80 (2014) 629–639.
- [33] S. Yamauchi, Y. Kurimoto, Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters, *J. Wood Sci.*, 49 (2003) 235–240.
- [34] S. Urbonaitė, L. Hålldahl, G. Svensson, Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons, *Carbon*, 46 (2008) 1942–1947.
- [35] D. McCulloch, S. Prawer, A. Hoffman, Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 5905–5917.
- [36] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, *Rev. Sci. Instrum.*, 45 (1974) 1369–1371.
- [37] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry*, W. H. Freeman and Co., New York, 2010.
- [38] P.A. Webb, C. Orr, R.W. Camp, J.P. Olivier, Y.S. Yunes, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1st edition, Micromeritics Instrument, Norcross, Ga., 1997.



- [39] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [40] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998.
- [41] D. Nicholson, R. Cracknell, N. Quirke, A Transition in the Diffusivity of Adsorbed Fluids through Micropores, *Langmuir*, 12 (1996) 4050–4052.
- [42] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [43] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-Ray Study of Carbon Black, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 364–371.
- [44] M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *J. Power Sources*, (n.d.).
- [45] A. Jänes, H. Kurig, E. Lust, Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, 45 (2007) 1226–1233.
- [46] R. Jäger, E. Härk, P.E. Kasatkin, E. Lust, Investigation of a Carbon-Supported Pt Electrode for Oxygen Reduction Reaction in 0.1M KOH Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) F861–F867.
- [47] J. Jagiello, Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation Using Splines, *Langmuir*, 10 (1994) 2778–2785.
- [48] E.J. Heller, Y. Yang, L. Kocia, Raman Scattering in Carbon Nanosystems: Solving Polyacetylene, *ACS Cent. Sci.*, 1 (2015) 40–49.

# Characterizing seven different microporous carbon materials using Raman spectroscopy and different analysis models

Riinu Härmas

## Summary

The applicability of empirical equations derived to quantitatively describe the Raman spectrum of carbon materials has been investigated for seven different microporous carbons. Empirical equations tested were the Tuinstra-Koenig relation [4], Ferrari-Robertson relation [11] and two different relations derived by Ribeiro-Soares, Cançado et al [6]. The carbon materials used were carbide-derived carbons synthesized from  $\text{Mo}_2\text{C}$  via high-temperature chlorination at 700 and 1000 °C (noted as  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$  700,  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$  1000, respectively) and SiC derived carbon, synthesized at 1000 °C (noted as  $\text{C}(\text{SiC})$  1000); hydrothermally carbonized and chemically activated carbons TT-67 (activation reagent KOH) and TT-68 (activation reagent  $\text{ZnCl}_2$ ). Finally, commercially available carbons RP-20 (Kuraray Chemical Corporation) and Vulcan (Cabot Corporation) have been tested. The Raman spectra of mentioned materials were measured using five different excitation wavelengths: 457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm and 785 nm. In order to get additional information about the materials the nitrogen adsorption isotherms and also the X-ray diffractograms were measured.

The crystallite size,  $L_a$ , has been calculated according to all mentioned theories on the basis of measured Raman spectra. The crystallite sizes calculated from Raman spectra have been compared to the crystallite sizes calculated from the X-ray diffractograms via Scherrer equation. It appeared that Ferrari-Robertson relation gave roughly the same  $L_a$  value for all different carbon materials studied and thus was the most inappropriate relation to characterize these materials. Although the models of Ribeiro-Soares, Cançado et al and Tuinstra-Koenig were better at differentiating between materials, their results did not correlate well with  $L_a$  values calculated applying Scherrer equation.

In addition, the  $L_a$  values have been calculated for the same materials at different laser wavelengths. Ideally, the empirical equation would give similar  $L_a$  values for the same material independent of the excitation wavelength used, but this was not the case when Tuinstra-Koenig and Ferrari Robertson equations were used. The relation providing reasonable agreement of the values calculated from Raman spectra of microporous carbon materials measured at different laser wavelengths was Ribeiro-Soares, Cançado et al equation, where the G-peak width depends on the  $L_a$ . However, as the  $L_a$  values calculated were not in accordance with  $L_a$  values calculated from X-ray diffractograms. Therefore, it is concluded, that none of the empirical relations describe microporous carbon materials well enough. For that reason, further studies are still needed to estimate the suitability of Raman spectroscopy models for detailed characterization of microporous carbon materials.

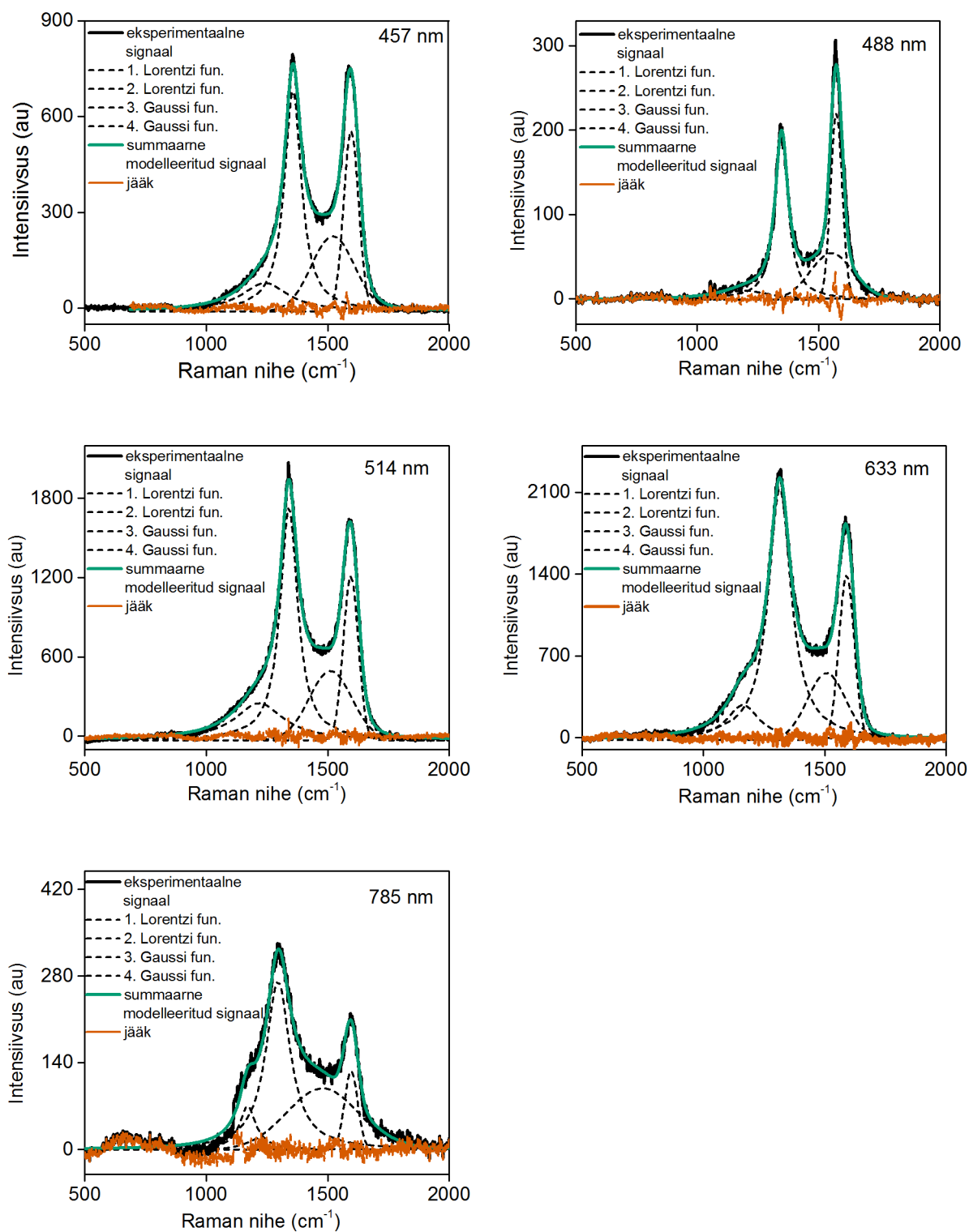
## **Tänu sõnad**

Täna hea nõu ja toetuse eest eeskätt oma juhendajaid Heisi Kurigit ja Thomas Thombergi. Lisaks neile aitasid töö valmimisele kaasa ka süsinikmaterjalide sünteesijad Meelis Härmas, Indrek Tallo ja Ester Tee ning Raman spektroskoopia ja röntgen-difraktsiooniga seotud juhendamise eest täna vastavalt Tavo Romanni ja Jaan Aruvälja. Täna ka kõiki seni mainimata Füüsikalise keemia ja Rakenduselektrokeemia õppetoolide inimesi hea seltskonna ja positiivsuse eest.

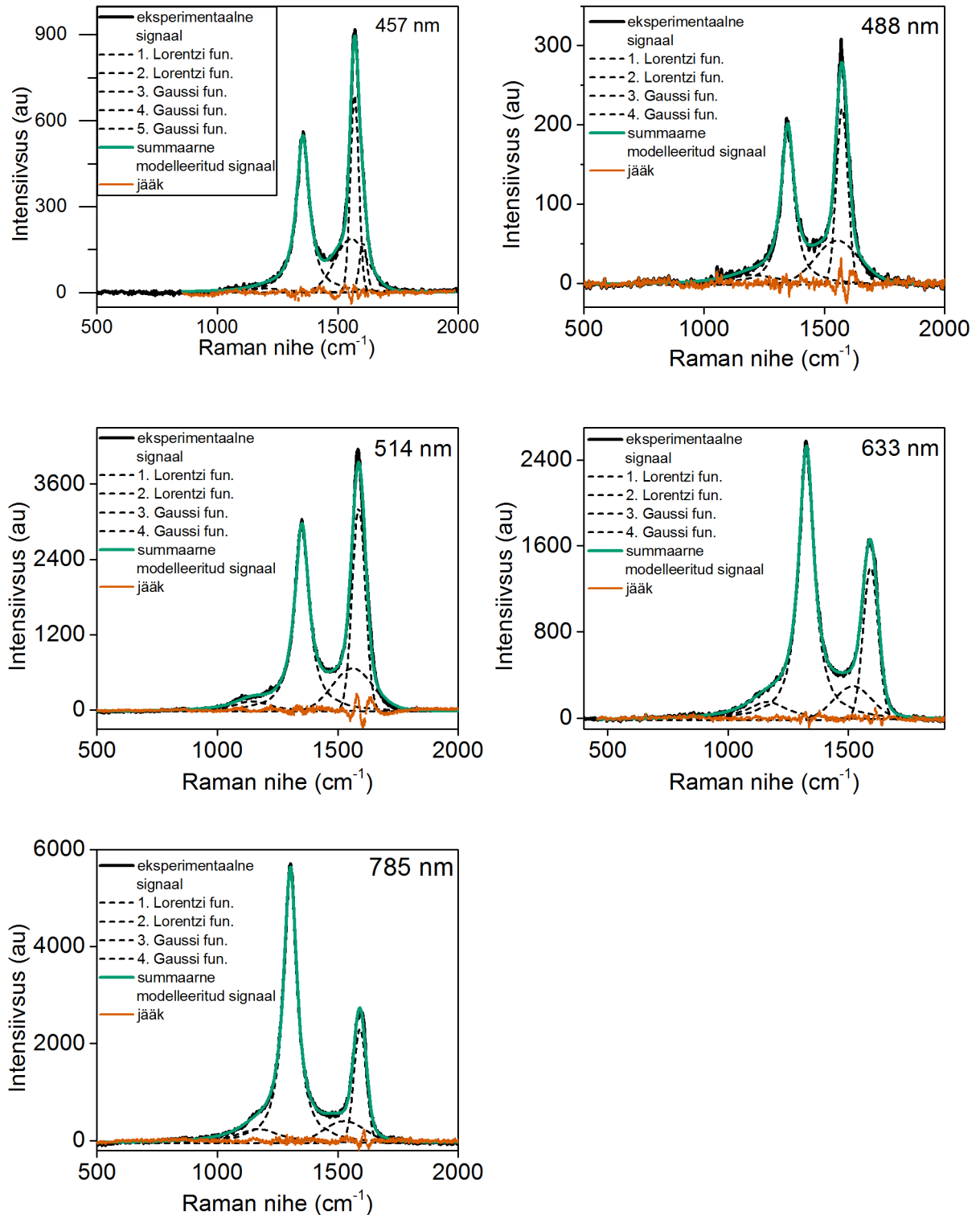
Rahastuse eest täna Teadus- ja Haridusministeeriumit (projektid PUT55 ja IUT20-13).

## Lisad

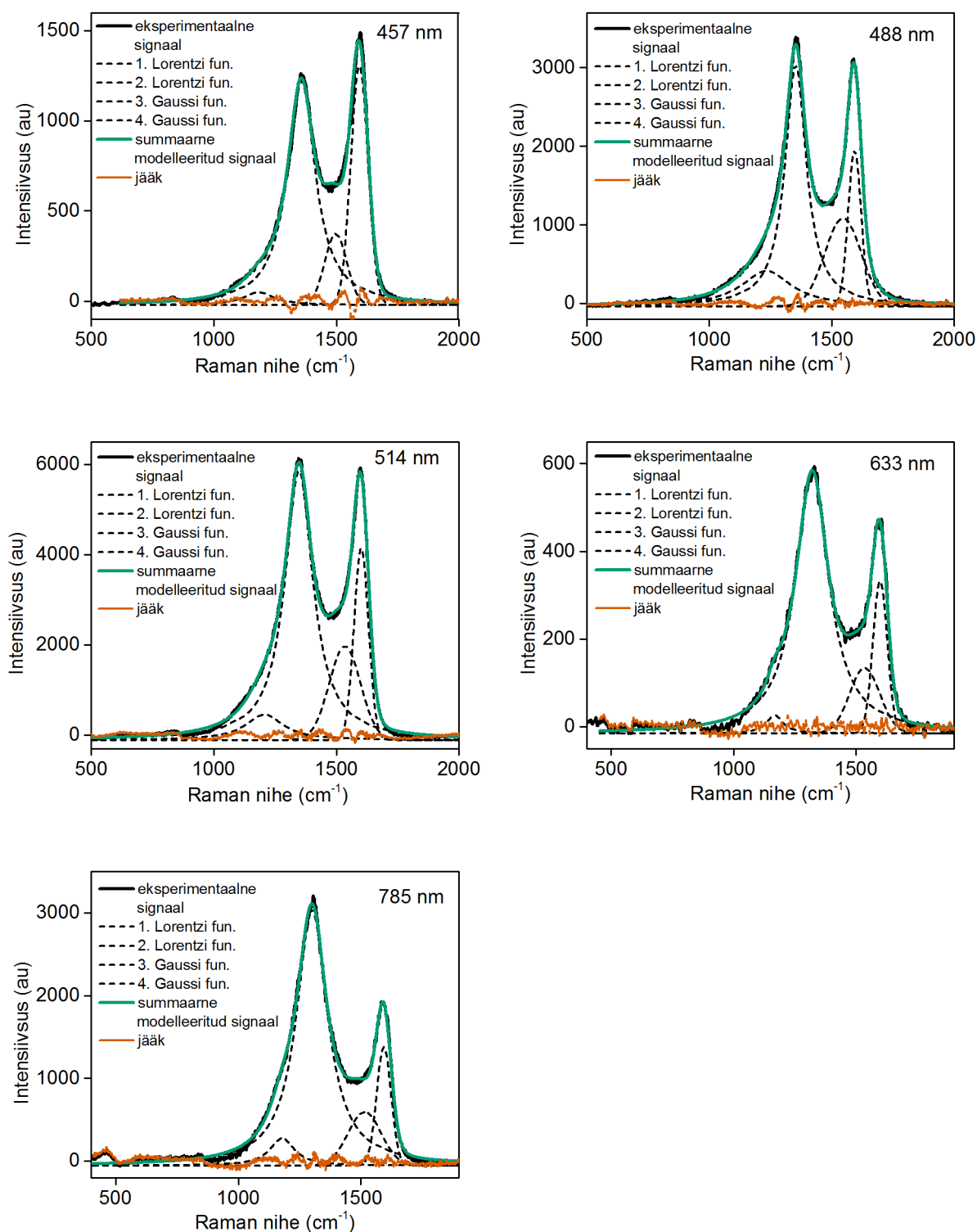
**Joonis L1.** Süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) 700 Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.



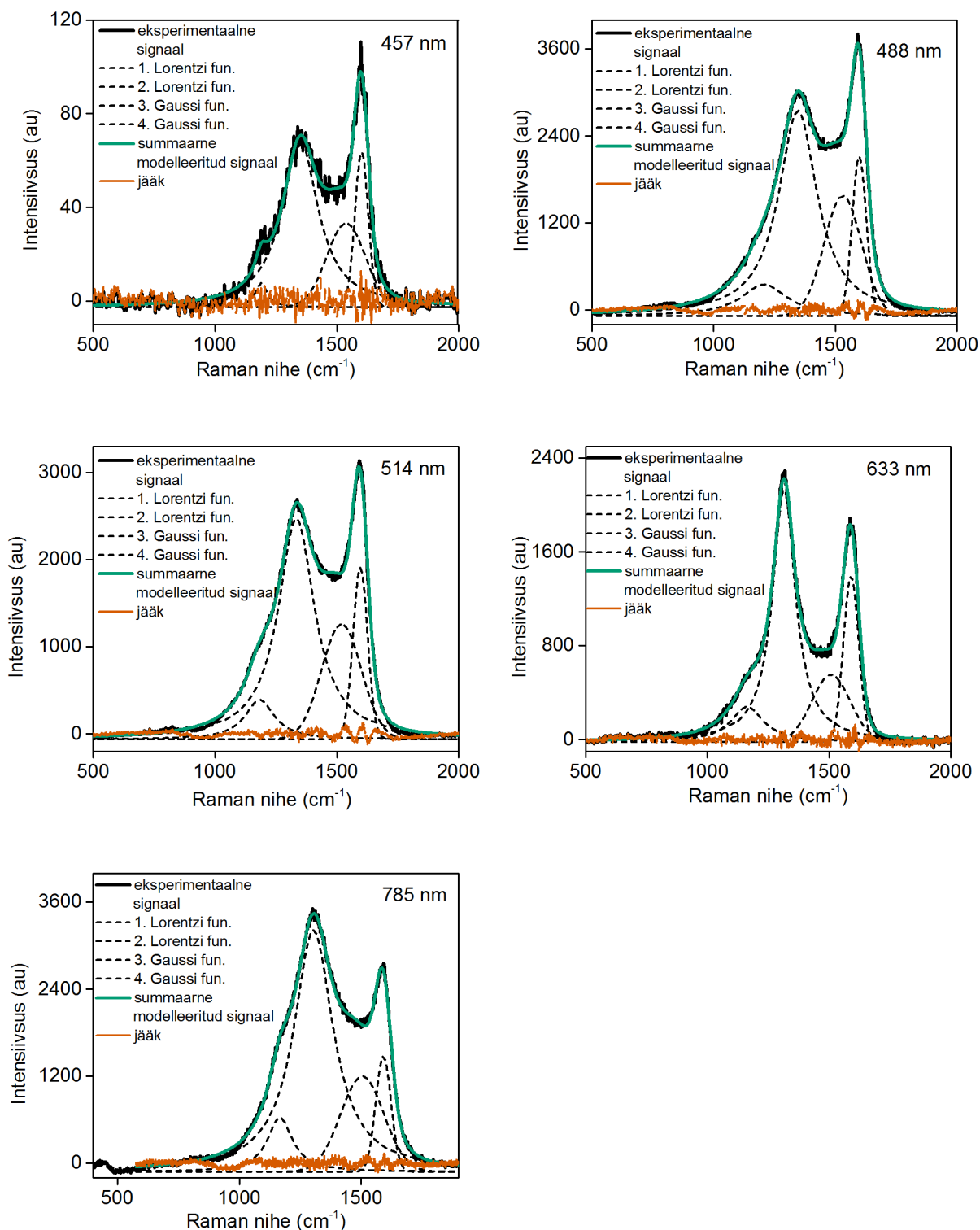
**Joonis L2.** Süsiniku C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.



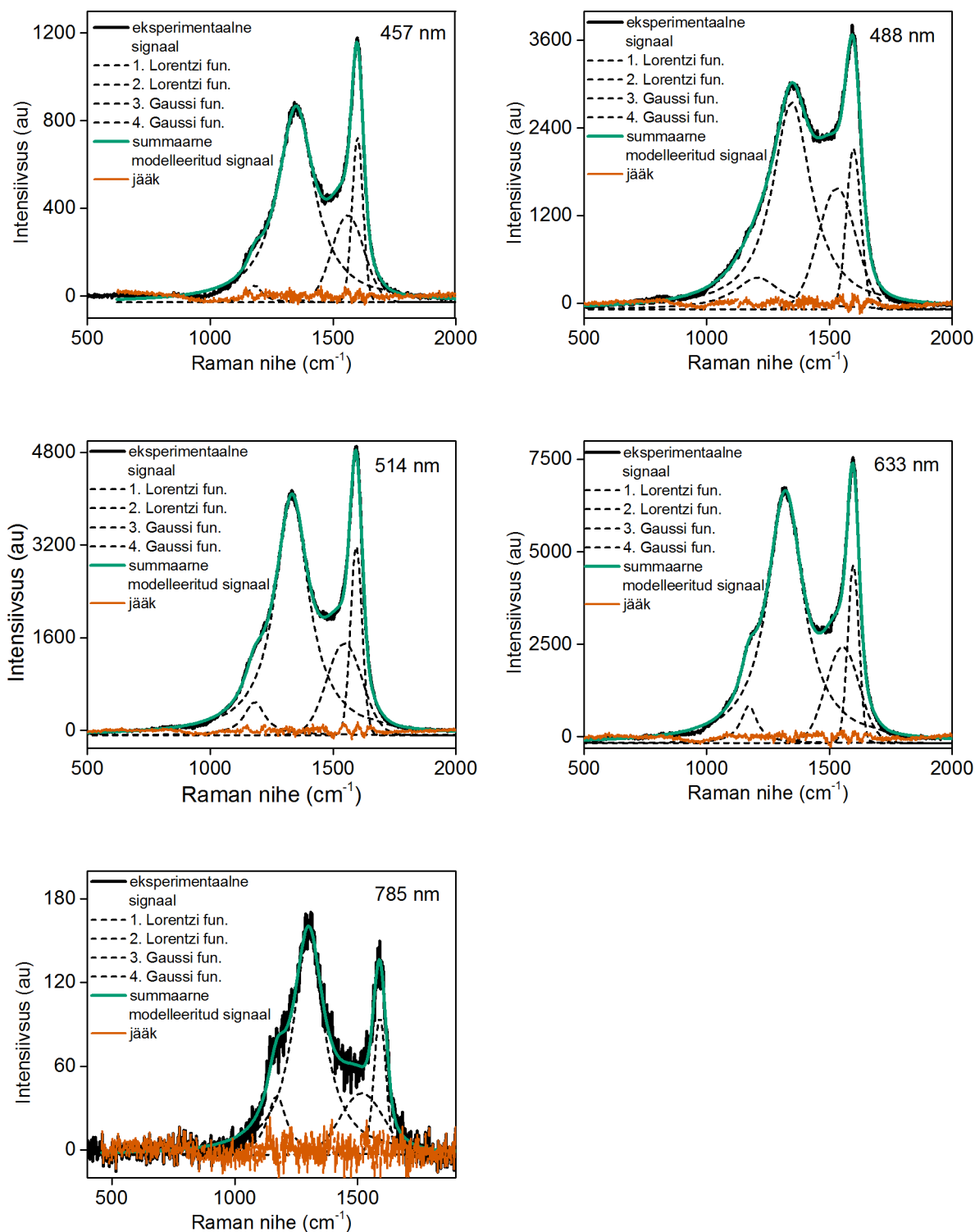
**Joonis L3.** Süsiniku C(SiC) 1000 Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.



**Joonis L4.** Süsiniku TT-67 Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.

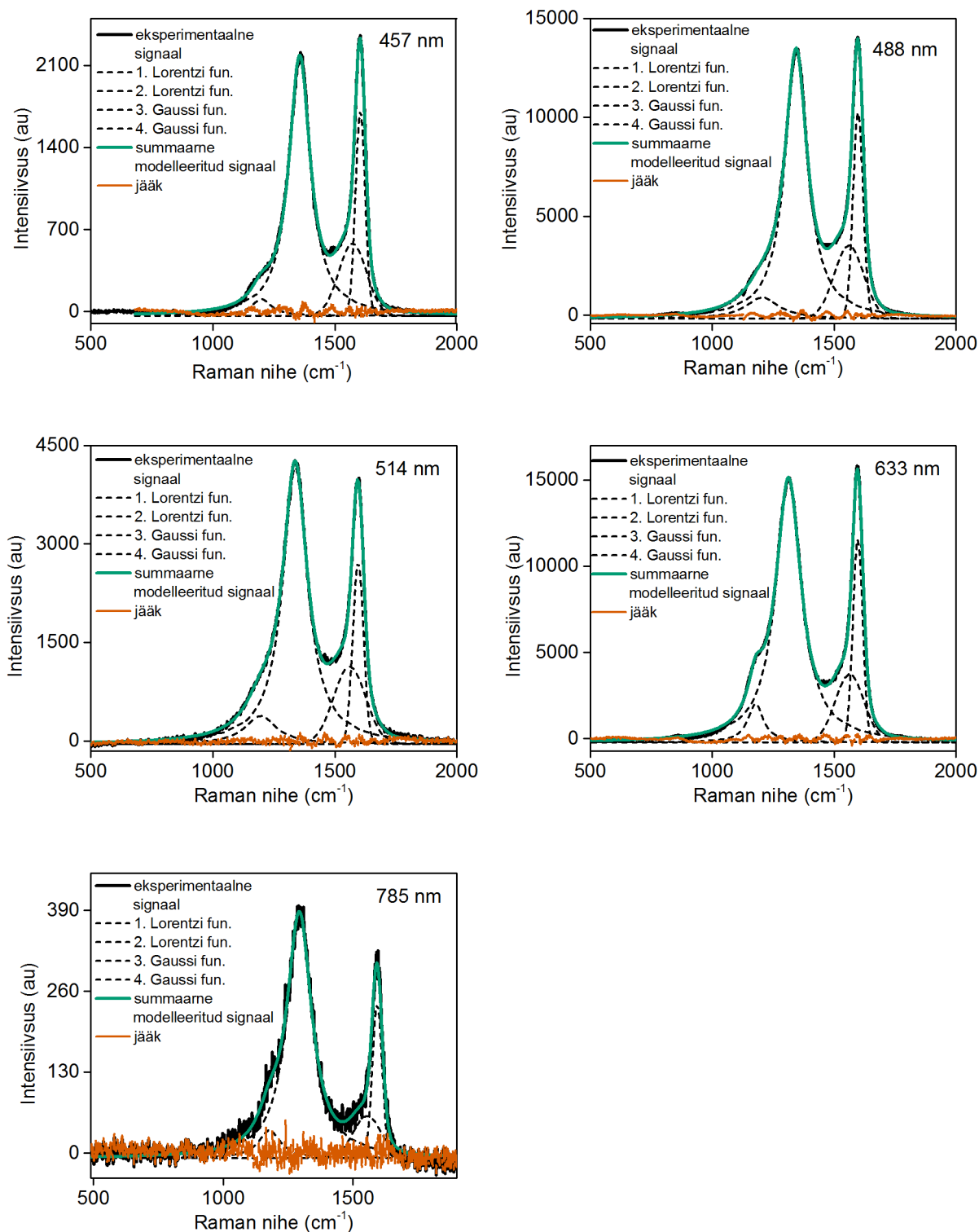


**Joonis L5.** Süsiniku TT-68 Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.

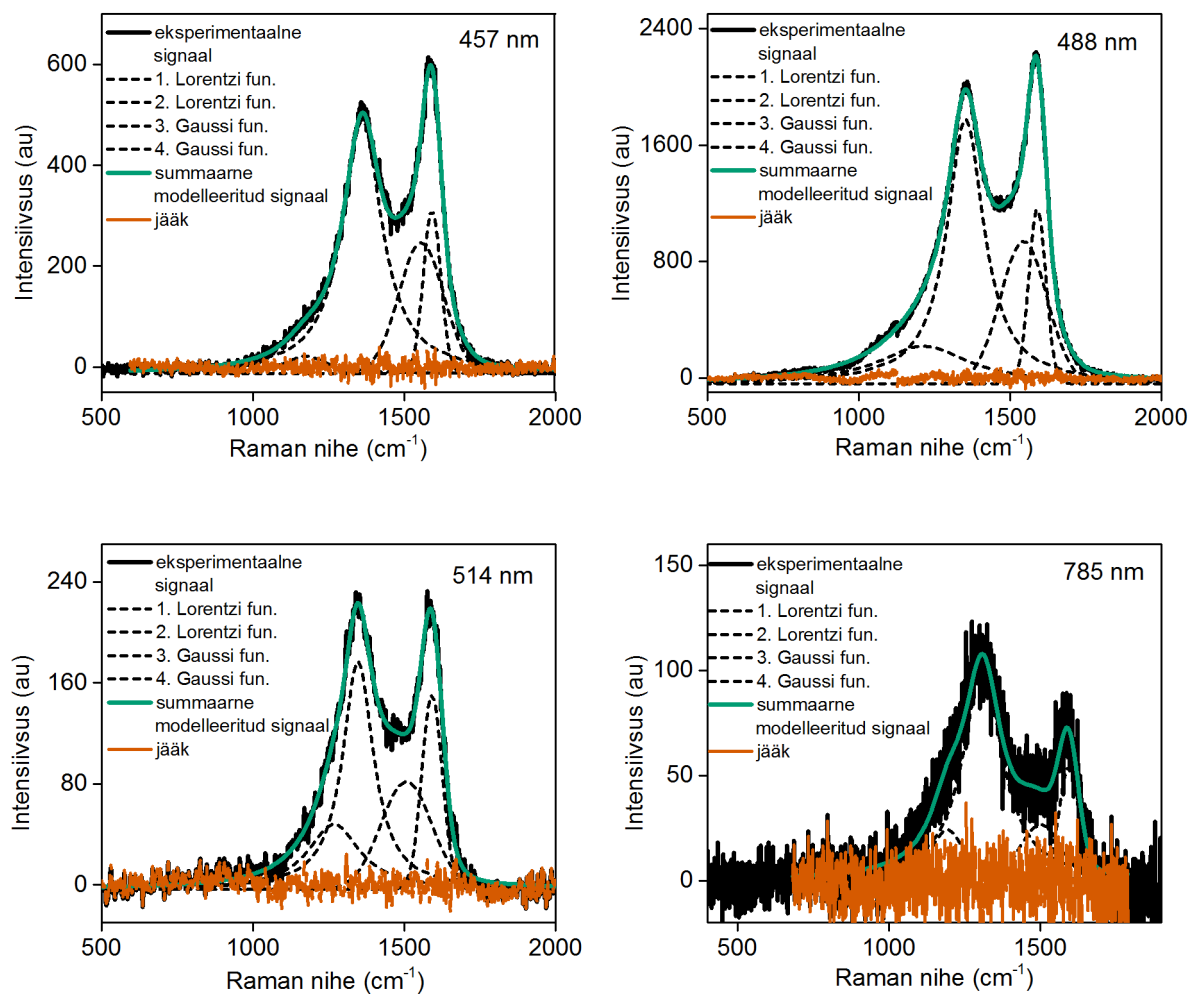




**Joonis L6.** Süsiniku RP-20 (*Kuraray Corporation*) Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm, 633 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.



**Joonis L7.** Süsiniku Vulcan (*Cabot Corporation*) Raman spektrid, mis on mõõdetud erinevatel lainepikkustel (457 nm, 488 nm, 514 nm ja 785 nm), ning jaotusfunktsioonide kombinatsiooniga L+L+G+G modelleerimisel saadud spektrid.



**Tabel L8.** Erinevatel ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritelt erinevate valemitega arvutatud kristalliidi laiuste väärtused ergastuslainepikkuste kaupa

		Piike iseloomustavad suurused				Arvutatud $L_a$ väärtused / nm					XRD
		$I_D/I_G$	$I_D/I_G$ (mod*)	$I_G / \text{cm}^{-1}$	$S'_D/S'_G$	T-K	T-K (mod*)	F-R	R-C1	R-C2	$L_a / \text{nm}$
457 nm	C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,0	0,7	69,5	0,9	2,4	3,8	1,8	8,9	9,9	4,0
	C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	0,6	1,9	25,9	1,8	4,0	1,3	1,4	34,7	5,1	9,2
	C(SiC) 1000	0,8	0,5	69,5	1,6	3,0	4,5	1,6	8,9	5,6	4,4
	TT-67	0,7	1,0	66,1	1,7	3,8	2,4	1,5	9,9	5,3	8,1
	TT-68	0,7	1,1	54,0	2,5	3,4	2,3	1,5	13,3	4,5	3,3
	RP-20	1,6	1,2	47,6	2,2	1,5	2,0	2,3	17,1	4,0	3,7
	Vulcan	0,9	1,1	78,8	1,3	2,9	2,2	1,7	6,4	6,9	5,4
488 nm	C(Mo <sub>2</sub> C) 700	0,7	0,9	46,8	0,9	5,2	4,1	1,2	17,5	12,8	4,0
	C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	0,7	0,9	46,8	1,0	5,2	4,0	1,2	17,5	11,8	9,2
	C(SiC) 1000	1,1	0,7	64,8	1,9	3,2	5,2	1,6	10,3	6,2	4,4
	TT-67	0,8	1,3	69,0	2,1	4,3	2,7	1,4	9,0	5,5	8,1
	TT-68	0,8	1,3	55,3	2,5	4,4	2,7	1,3	14,3	4,6	3,3
	RP-20	1,0	1,3	49,1	2,4	3,6	2,7	1,5	16,4	4,9	3,7
	Vulcan	0,9	1,5	67,3	2,1	3,9	2,3	1,4	9,5	5,7	5,4
514 nm	C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,2	1,4	72,6	1,6	3,6	3,1	1,1	8,0	9,2	4,0
	C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	0,7	0,9	53,6	1,1	6,0	4,8	0,7	14,4	12,6	9,2
	C(SiC) 1000	1,0	1,1	69,5	2,3	4,3	3,9	1,0	8,9	6,3	4,4
	TT-67	0,9	1,3	71,0	2,0	5,1	3,4	0,9	8,4	7,3	8,1
	TT-68	0,8	1,3	56,5	2,0	5,2	3,5	0,8	13,7	5,9	3,3
	RP-20	1,1	1,5	52,0	2,7	4,1	2,9	1,2	15,1	5,4	3,7
	Vulcan	1,0	1,2	79,5	1,7	4,4	3,7	0,9	6,2	8,6	5,4
633 nm	C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,2	1,5	73,9	2,0	6,7	5,4	1,1	7,6	16,3	4,0
	C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	1,6	1,8	72,9	2,1	5,3	4,7	1,2	7,9	16,1	9,2
	C(SiC) 1000	1,3	1,4	69,0	3,3	6,6	6,0	1,1	9,0	10,1	4,4
	TT-67	0,9	1,9	67,1	3,0	9,3	4,4	0,9	9,6	11,0	8,1
	TT-68	1,0	1,4	54,0	2,8	8,3	5,9	1,0	14,3	11,8	3,3
	RP-20	1,0	1,3	47,5	2,8	8,6	6,4	1,0	17,2	11,8	3,7
	Vulcan	1,0	1,2	79,5	1,7	4,4	3,7	0,9	6,2	8,6	5,4
785 nm	C(Mo <sub>2</sub> C) 700	1,5	2,2	64,7	1,3	8,7	6,2	1,0	10,4	61,9	4,0
	C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	2,1	2,4	59,0	2,8	6,3	5,6	1,1	12,3	28,2	9,2
	C(SiC) 1000	1,7	1,1	71,5	3,2	8,0	11,8	1,0	8,3	24,5	4,4
	TT-67	1,3	2,1	73,7	2,8	10,6	6,4	0,9	7,7	27,9	8,1
	TT-68	1,2	1,6	57,8	2,8	11,5	8,3	0,8	12,8	28,2	3,3
	RP-20	1,2	1,6	44,4	3,8	10,9	8,4	0,9	18,8	20,7	3,7
	Vulcan	1,4	1,9	76,6	3,4	9,5	7,1	0,9	6,9	23,1	5,4

\* mod – kasutatud on spektri modelleerimisel (L+L+G+G) saadud piikide intensiivsusi;  $I_D/I_G$  – otse spektrilt määratud D- ja G-piikide kõrguste suhe,  $S'_D/S'_G$  – suhe, kus nimetajas on D ja D<sup>S</sup> piikide pindalade summa ning lugejas G ja G<sup>S</sup> piikide pindalade summa,  $I_G$  – G-piigi laius poolel kõrgusel, T-K, F-R, R-C – vastavalt Tuinstra- Koenigi ja Ferrari-Robertsoni ja Ribeiro-Soares, Cançado jt valemite järgi arvutatud kristalliidi laiuste väärtused.

**Tabel L9.** Erinevatel ergastuslainepikkustel mõõdetud spektritelt erinevate valemitega arvutatud kristalliidi laiuste väärtused süsinikmaterjalide kaupa.

		Piike iseloomustavad suurused				Arvutatud $L_a$ väärtused / nm					XRD
		$I_D/I_G$	$I_D/I_G$ (mod*)	$\Gamma_G / \text{cm}^{-1}$	$S'_D/S'_G$	T-K	T-K (mod*)	F-R	R-C1	R-C2	$L_a / \text{nm}$
C(Mo <sub>2</sub> C) 700	457	1,0	0,7	69,5	0,9	2,4	3,8	1,8	8,9	9,9	4,0
	488	0,7	0,9	46,8	0,9	5,2	4,1	1,2	17,5	12,8	
	514	1,2	1,4	72,6	1,6	3,6	3,1	1,1	8,0	9,2	
	633	1,2	1,5	73,9	2,0	6,7	5,4	1,1	7,6	16,3	
	785	1,5	2,2	64,7	1,3	8,7	6,2	1,0	10,4	61,9	
C(Mo <sub>2</sub> C) 1000	457	0,6	1,9	25,9	1,8	4,0	1,3	1,4	34,7	5,1	9,2
	488	0,7	0,9	46,8	1,0	5,2	4,0	1,2	17,5	11,8	
	514	0,7	0,9	53,6	1,1	6,0	4,8	0,7	14,4	12,6	
	633	1,6	1,8	72,9	2,1	5,3	4,7	1,2	7,9	16,1	
	785	2,1	2,4	59,0	2,8	6,3	5,6	1,1	12,3	28,2	
C(SiC) 1000	457	0,8	0,5	69,5	1,6	3,0	4,5	1,6	8,9	5,6	4,4
	488	1,1	0,7	64,8	1,9	3,2	5,2	1,6	10,3	6,2	
	514	1,0	1,1	69,5	2,3	4,3	3,9	1,0	8,9	6,3	
	633	1,3	1,4	69,0	3,3	6,6	6,0	1,1	9,0	10,1	
	785	1,7	1,1	71,5	3,2	8,0	11,8	1,0	8,3	24,5	
TT-67	457	0,7	1,0	66,1	1,7	3,8	2,4	1,5	9,9	5,3	8,1
	488	0,8	1,3	69,0	2,1	4,3	2,7	1,4	9,0	5,5	
	514	0,9	1,3	71,0	2,0	5,1	3,4	0,9	8,4	7,3	
	633	0,9	1,9	67,1	3,0	9,3	4,4	0,9	9,6	11,0	
	785	1,3	2,1	73,7	2,8	10,6	6,4	0,9	7,7	27,9	
TT-68	457	0,7	1,1	54,0	2,5	3,4	2,3	1,5	13,3	4,5	3,3
	488	0,8	1,3	55,3	2,5	4,4	2,7	1,3	14,3	4,6	
	514	0,8	1,3	56,5	2,0	5,2	3,5	0,8	13,7	5,9	
	633	1,0	1,4	54,0	2,8	8,3	5,9	1,0	14,3	11,8	
	785	1,2	1,6	57,8	2,8	11,5	8,3	0,8	12,8	28,2	
RP-20	457	1,6	1,2	47,6	2,2	1,5	2,0	2,3	17,1	4,0	3,7
	488	1,0	1,3	49,1	2,4	3,6	2,7	1,5	16,4	4,9	
	514	1,1	1,5	52,0	2,7	4,1	2,9	1,2	15,1	5,4	
	633	1,0	1,3	47,5	2,8	8,6	6,4	1,0	17,2	11,8	
	785	1,2	1,6	44,4	3,8	10,9	8,4	0,9	18,8	20,7	
Vulcan	457	0,9	1,1	78,8	1,3	2,9	2,2	1,7	6,4	6,9	5,4
	488	0,9	1,5	67,3	2,1	3,9	2,3	1,4	9,5	5,7	
	514	1,0	1,2	79,5	1,7	4,4	3,7	0,9	6,2	8,6	
	785	1,4	1,9	76,6	3,4	9,5	7,1	0,9	6,9	23,1	

\* mod – kasutatud on spektri modelleerimisel (L+L+G+G) saadud piikide intensiivsusi;  $I_D/I_G$  – otse spektrilt määratud D- ja G-piikide kõrguste suhe,  $S'_D/S'_G$  – suhe, kus nimetajas on D ja D<sup>S</sup> piikide pindalade summa ning lugejas G ja G<sup>S</sup> piikide pindalade summa,  $\Gamma_G$  – G-piigi laius pooltel kõrgusel, -K, F-R, R-C – vastavalt Tuinstra- Koenigi ja Ferrari-Robertsoni ja Ribeiro-Soares, Cançado jt valemite järgi arvutatud kristalliidi laiuste väärtused.

**Infoleht** Riinu Härmas, magistritöö (2016) „Seitsme erineva mikropoorse süsiniku struktuuri iseloomustamine kasutades Raman spektroskoopia meetodit ning erinevaid analüüsimudeleid“

*Sheet of information for Riinu Härmas' Masters' thesis (2016) „Characterizing seven different microporous carbon materials using Raman spectroscopy and different analysis models“*

**Märksõnad:** süsinik, aktiveeritud süsinik, Raman spektroskoopia, XRD, gaasisorptsioon, karbiidist sünteesitud süsinik, hüdrotermiliselt karboniseeritud süsinik

**Key words:** carbon, activated carbon, Raman spectroscopy, XRD, gas-sorption, CDC, carbide-derived carbons, hydrothermally carbonized carbon

### **Lühikokkuvõte**

Suure eripinnaga süsinikmaterjalid on ulatuslikult kasutatavad adsorbendid, mille struktuuri saab laias ulatuses varieerida. Tänu sellele on võimalik luua eri kasutusvaldkondade nagu superkondensaatorid, vesiniku salvestamine jmt jaoks optimeeritud omadustega ning efektiivselt toimivaid süsinikmaterjale. Samas selleks, et leida kindla rakendusala jaoks optimaalse struktuuriga süsinikmaterjali, on oluline osata süsinikmaterjalide struktuure korrektselt iseloomustada. Süsinikmaterjalide iseloomustamiseks kasutatakse laialt Raman spektroskoopiat, sest see on üsna lihtne, kiire ja mittedestruktiivne meetod, mis võimaldab saada süsinike kohta palju informatsiooni. Süsiniku Raman spektritelt kvantitatiivse info saamiseks on tuletatud ka erinevaid empiirilisi valemeid, kuid materjalid, mille Raman spektrite põhjal need võrrandid tuletatud on, ei sarnane superkondensaatorites, patareides ja vesiniku salvestamises kasutatavate süsinikmaterjalidega. Seetõttu uuritigi, kas ja mil määral on olemasolevad empiirilised võrrandid rakendatavad mikropoorsetele süsinikmaterjalidele. Tulemuseks saadi, et empiirilised valemid mikropoorsete süsinike Raman spektritelt info saamiseks hästi ei sobi ning Raman spektroskoopia rakendamiseks sellistel materjalidel on vajalik seniseid mudeleid veelgi täiustada.

### **Abstract**

*Microporous carbons are widely used as adsorbents and their structure can be very diverse. Due to this diversity, it is possible to create carbons with a very specific structure especially suited for different applications. However, in order to find out, what kind of carbon structures are needed for a specific application, it is very important to characterize these structures correctly. Raman spectroscopy is a widely used tool for characterization of carbon materials, because it is non-destructive, fast and relatively simple. With regard to interpreting the Raman spectra of carbon materials, several empirical equations have been derived, which can be used for getting quantitative information about the material under study (eg the crystallite size) from its Raman spectrum. Nevertheless, most of these empirical models have been derived for carbon materials quite different from the microporous carbons used practically as adsorbents, gas storage matrices and electrode materials. Consequently, it has been studied whether four of these empirical models can reasonably be applied to characterize microporous carbon materials. On the basis of the Raman spectroscopic investigation of seven quite different microporous carbon materials, it was concluded, that these models do not suit well enough for characterization of studied materials and further studies are necessary.*

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Riinu Härmas,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Seitsme erineva mikropoorse süsiniku struktuuri iseloomustamine kasutades Raman spektroskoopia meetodit ning erinevaid analüüsimudeleid

mille juhendajad on Heisi Kurig ja Thomas Thomberg,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **24.05.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2016**